

日本国特許庁 PCT/JP2004/000130  
JAPAN PATENT OFFICE

09.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

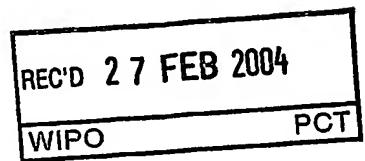
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 1月 22日

出願番号 Application Number: 特願 2003-013294

[ST. 10/C]: [JP 2003-013294]

出願人 Applicant(s): J S R 株式会社



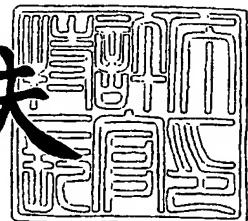
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 13日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特 2004-3008995

【書類名】 特許願  
【整理番号】 SRR10211  
【提出日】 平成15年 1月22日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C07D331/00  
C07D333/00  
C07D335/00  
G03F 7/004  
H01L 21/027  
H01L 21/30

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 宮松 隆

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 庭田 弘一

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 江幡 敏

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 王 勇

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100100985

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 福沢 俊明

【電話番号】 03-5570-2185

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044428

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9116687

【プルーフの要否】 要

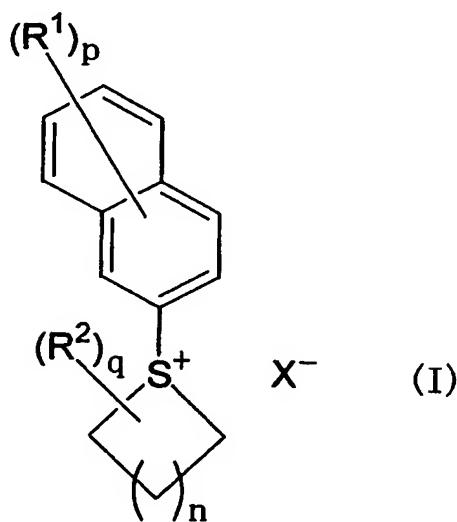
【書類名】 明細書

【発明の名称】 スルホニウム塩化合物、感放射線性酸発生剤およびポジ型感放射線性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるスルホニウム塩化合物。

【化1】



[一般式(I)において、R<sup>1</sup>はハロゲン原子、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式骨格を有する炭素数3～14の1価の炭化水素基、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシリル基、-OR<sup>3</sup>基(但し、R<sup>3</sup>は脂環式骨格を有する炭素数3～14の1価の炭化水素基を示す。)、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキルスルファニル基、脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルファニル基、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルカンスルホニル基、または脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルホニル基を示し、複数存在するR<sup>1</sup>は相互に同一でも異なってもよく、R<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の炭素数1～14の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示すか、あるいは2個以上のR<sup>2</sup>が相互に結合して炭素数3～14の単環状構造もしくは炭素数6～14の多環状構造を形成しており、複数存在するR<sup>2</sup>は相互に同一でも異なってもよく、pは0～7の整数、qは0～6の整数、nは0～3の整数であり、X<sup>-</sup>はスルホン酸アニオンを示す。]

【請求項2】 一般式(I)におけるX-が下記一般式(II)で表されるスルホン酸アニオンである、請求項1に記載のスルホニウム塩化合物。

【化2】



[一般式(II)において、R<sup>4</sup>は置換もしくは無置換の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環式環を有する置換もしくは無置換の炭素数3～14の1価の炭化水素基を示す。]

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載のスルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【請求項4】 (A) 請求項3に記載の感放射線性酸発生剤を必須成分とする感放射線性酸発生剤および(B)酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に、遠紫外線、電子線、X線等の各種の放射線を使用する微細加工に有用なポジ型感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として好適な新規スルホニウム塩化合物、当該スルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤、並びに当該感放射線性酸発生剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物に関する

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの製造に代表される微細加工の分野においては、より一層の高集積化が進んでおり、近年では0.20μm未満のレベルでの微細加工が可能な微細加工技術が求められている。

このようなパターンの微細化を図る方法としては露光光源の短波長化が挙げられ、今日では、従来用いられていたg線やi線から、KrFエキシマレーザー(

波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(波長157nm)あるいはEUV(波長13nm等)への移行が進んでいる。

一方、これらのプロセスに対応するフォトレジスト材料については、g線やi線で用いられていたノボラック樹脂とナフトキノンジアジドからなるフォトレジストでは、その遠紫外線領域における強い吸収のためパターンがテーパー状となり、微細パターンの形成が困難である。また、このフォトレジストでは露光時の光反応の量子収率が1以下で低感度であることから、エキシマレーザーの発振ガスの寿命が短く、エキシマレーザーによりレンズがダメージを受けやすいフォトレジストで使用する場合、レンズの寿命の観点から問題となる。

### 【0003】

これらの問題を解決するエキシマレーザーに好適なフォトレジストとしては、酸触媒の存在下で現像液への溶解性変化を伴う化学反応を起こす樹脂成分と露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤からなる化学增幅型フォトレジストが数多く提案されている。

その代表的なものに、ポリヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基をアセタール基やt-ブトキシカルボニル基等の酸解離性基で保護した樹脂成分と、トリフェニルスルホニウム塩に代表されるトリアリールスルホニウム塩等の感放射線性酸発生剤を用いたKrFエキシマレーザー用の化学增幅型フォトレジストが広く知られている(例えば、特許文献1参照。)

一方、ArFエキシマレーザー用の化学增幅型フォトレジストとしては、KrFエキシマレーザーに用いられているポリヒドロキシスチレン骨格をベースとした樹脂は波長193nmに対する強い吸収のため適当でなく、脂環式骨格を有する(メタ)アクリレート樹脂、主鎖に脂環式骨格を有するノルボルネン誘導体の重合体、ノルボルネン誘導体と無水マレイン酸の共重合体等の樹脂成分が提案されている。しかし、これらの樹脂を用いた場合でも、感放射線性酸発生剤としてのトリアリールスルホニウム塩は、その芳香族環による強い吸収のため、比較的小量の添加でもレジストの放射線透過率が低くなるため、しばしば高解像度が得られなかったり、パターン形状がテーパー状になったりして、レジスト性能上問題

題を生じ、そのため添加量が著しく制限される結果、ArFエキシマレーザー用の感放射線性酸発生剤としては必ずしも適当とは言えない。

#### 【0004】

前記のようなトリアリールスルホニウム塩の低放射線透過率に起因する問題を解決するために、例えば特許文献2に、2-オキソアルキル基を含有するスルホニウム塩等の他のスルホニウム塩が提案されている。しかし、このタイプのスルホニウム塩を用いた場合、放射線に対する透明性は著しく向上するものの、それに伴って感度も大きく低下し、多くの場合実用的感度が達成できない。また、フォトレジストの耐塩基性を改善する添加剤の量や選択が適切でない場合、フォトレジストとしての保存安定性にも問題を生じる。

一方、特許文献3には、置換もしくは無置換のナフチル基を含有する環状スルホニウム塩型感放射線性酸発生剤およびそれを用いた感放射線性樹脂組成物が開示されており、これらの構造を有するスルホニウム塩が波長220nmにおける透過率、およびArFエキシマレーザーに用いた場合、感度、パターン形状や保存安定性にも良好な性能を示すことが明らかにされている。しかし、これらの化合物の多くは波長193nm付近に吸収ピークが存在し、放射線透過率の面からArFエキシマレーザーを露光光源とした化学增幅型フォトレジストに用いた場合、その吸収が依然として無視できず、添加量が制限されるという問題がある。また、特にナフチル基のα位が硫黄原子に直接結合した環状スルホニウム塩では、そのナフチル基による立体障害によって、開環反応を伴う暗反応による分解が起こりやすい傾向があり、レジスト溶液の保存安定性の点でも問題がある。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開昭59-45439号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-354669号公報

##### 【特許文献3】

特開平10-232490号公報

#### 【0006】「

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、波長220nm以下の遠紫外線に対する透明性に優れ、かつ感放射線性酸発生剤として用いたとき、感度、解像度、パターン形状、ラインエンジニアフネス（以下、「LER」という。）、保存安定性等のバランスに優れた性能を発現しうるスルホニウム塩化合物、当該スルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤、並びに当該スルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

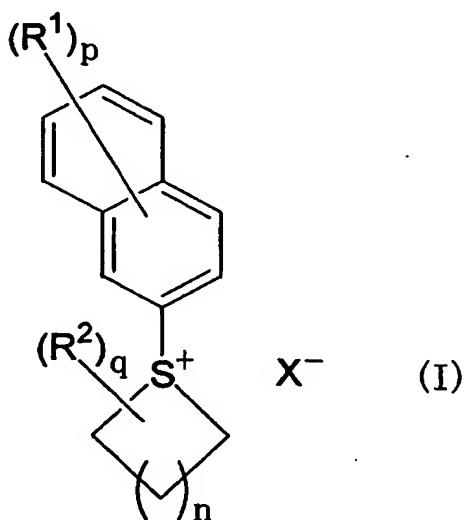
本発明者らは、従来合成されていない様々のスルホニウム塩化合物を試作し、詳細に性能評価を行った結果、ナフタレン環の $\beta$ 位に硫黄原子が結合した構造を有するスルホニウム塩化合物が波長220nm以下の透明性に優れ、かつ感放射線性酸発生剤として用いることにより、従来技術における前記諸問題を解決しうることを見いだして、本発明を成すに至った。

**【0008】**

本発明によると、前記課題は、第一に、  
下記一般式（I）で表されるスルホニウム塩化合物（以下、「スルホニウム塩化合物（I）」という。）、  
によって達成される。

**【0009】**

## 【化3】



## 【0010】

[一般式 (I)において、R<sup>1</sup> はハロゲン原子、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式骨格を有する炭素数3～14の1価の炭化水素基、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、-OR<sup>3</sup>基(但し、R<sup>3</sup>は脂環式骨格を有する炭素数3～14の1価の炭化水素基を示す。)、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキルスルファニル基、脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルファニル基、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルカンスルホニル基、または脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルホニル基を示し、複数存在するR<sup>1</sup>は相互に同一でも異なってもよく、R<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の炭素数1～14の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示すか、あるいは2個以上のR<sup>2</sup>が相互に結合して炭素数3～14の単環状構造もしくは炭素数6～14の多環状構造を形成しており、複数存在するR<sup>2</sup>は相互に同一でも異なってもよく、pは0～7の整数、qは0～6の整数、nは0～3の整数であり、X<sup>-</sup>はスルホン酸アニオンを示す。]

## 【0011】

本発明によると、前記課題は、第二に、  
スルホニウム塩化合物 (I) からなる感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤 (A I)」)という。)

によって達成される。

### 【0012】

本発明によると、前記課題は、第三に、

(A) 酸発生剤 (A I) を必須成分とする感放射線性酸発生剤、並びに (B) 酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物、

によって達成される。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

#### スルホニウム塩化合物 (I)

一般式 (I) において、R<sup>1</sup> のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子等を挙げることができる。

### 【0014】

また、R<sup>1</sup> の炭素数 1 ~ 14 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、t-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基等を挙げることができる。

### 【0015】

また、R<sup>1</sup> の脂環式骨格を有する炭素数 3 ~ 14 の 1 個の炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のシクロアルキル基；ノルボルナン、ビシクロ [2.2.2] オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環からなる基；これらのシクロアルキル基または脂環式環からなる基がメチレン基や、エチレン基、プロピレン基等の炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基を介してナフタレン環に結合した基等を挙げることができる。

## 【0016】

また、R<sup>1</sup> の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ウンデシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、t-ドデシルオキシ基、n-トリデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基等を挙げることができる。

## 【0017】

また、R<sup>1</sup> の-OR<sup>3</sup> 基におけるR<sup>3</sup> としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のシクロアルキル基；ノルボルナン、トリシクロデカン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環からなる基；これらのシクロアルキル基または脂環式環からなる基が、メチレン基や、エチレン基、プロピレン基等の炭素数2～8のアルキレン基を介してナフタレン環に結合した基等を挙げることができる。

## 【0018】

また、R<sup>1</sup> の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキルスルファニル基としては、例えば、メチルスルファニル基、エチルスルファニル基、n-プロピルスルファニル基、i-プロピルスルファニル基、n-ブチルスルファニル基、2-メチルプロピルスルファニル基、1-メチルプロピルスルファニル基、t-ブチルスルファニル基、n-ペンチルスルファニル基、n-ヘキシルスルファニル基、n-ヘプチルスルファニル基、n-オクチルスルファニル基、n-ノニルスルファニル基、n-デシルスルファニル基、n-ウンデニルスルファニル基、n-ドデシルスルファニル基、n-トリデシルスルファニル基、n-テトラデシルスルファニル基等を挙げることができる。

## 【0019】

また、R<sup>1</sup> の脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルファニル基としては、例えば、シクロプロピルスルファニル基、シクロブチルスルファニル基、シ

クロペンチルスルファニル基、シクロヘキシルスルファニル基等のシクロアルキルスルファニル基；（ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル）スルファニル基、（ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル）スルファニル基、（テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-イル）スルファニル基、（アダマンタン-2-イル）スルファニル基等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環が硫黄原子に直接結合した有機スルファニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基や、ノルボルナン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環が、メチレン基や、エチレン基、プロピレン基等の炭素数2～8のアルキレン基を介して硫黄原子に結合した有機スルファニル基等を挙げることができる。

### 【0020】

また、R<sup>1</sup>の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルカンスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n-プロパンスルホニル基、n-プロパン-2-スルホニル基、n-ブタンスルホニル基、2-メチルプロパン-1-スルホニル基、1-メチルプロパン-1-スルホニル基、2-メチルプロパン-2-スルホニル基、n-ペンタンスルホニル基、n-ヘキサンスルホニル基、n-ヘプタンスルホニル基、n-オクタンスルホニル基、n-ノナンスルホニル基、n-デカンスルホニル基、n-ウンデカンスルホニル基、n-ドデカンスルホニル基、n-トリデカンスルホニル基、n-テトラデカンスルホニル基等を挙げることができる。

### 【0021】

また、R<sup>1</sup>の脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルホニル基としては、例えば、シクロプロパンスルホニル基、シクロブタンスルホニル基、シクロペニタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等のシクロアルカンスルホニル基；ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-スルホニル基、ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-スルホニル基、テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-スルホニル基、アダマンタン-2-スルホニル基等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環が硫黄原子に直接結合した有機スルホニ

ル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基や、ノルボルナン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環が、メチレン基や、エチレン基、プロピレン基等の炭素数2～8のアルキレン基を介して硫黄原子に結合した有機スルホニル基等を挙げることができる。

### 【0022】

一般式(I)において、R<sup>1</sup>としては、例えば、フッ素原子、メチル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル基、テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカ-3-イル基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル基、(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-イル)メチル基、メトキシ基、n-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)オキシ基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)オキシ基、(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-イル)オキシ基、シクロペンチルメトキシ基、シクロヘキシルメトキシ基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メトキシ基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)メトキシ基、(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-イル)メトキシ基、

### 【0023】

n-ブチルスルファニル基、n-ペンチルスルファニル基、n-ヘキシルスルファニル基、n-ヘプチルスルファニル基、n-オクチルスルファニル基、シクロペンチルスルファニル基、シクロヘキシルスルファニル基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)スルファニル基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)スルファニル基、(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]

] ドデカン-3-イル) スルファニル基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル) メチルスルファニル基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル) メチルスルファニル基、(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-イル) メチルスルファニル基、n-ブタンスルホニル基、n-ペンタンスルホニル基、n-ヘキサンスルホニル基、n-ヘプタンスルホニル基、n-オクタンスルホニル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-スルホニル基、ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-スルホニル基、テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-スルホニル基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル) メタンスルホニル基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル) メタンスルホニル基、(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-イル) メタンスルホニル基等が好ましい。

また、一般式(I)において、pは、好ましくは0~3、特に好ましくは0または1である。

一般式(I)において、R<sup>1</sup>基はナフタレン環の6位に結合していることが好ましい。

#### 【0024】

一般式(I)において、R<sup>2</sup>の無置換の炭素数1~14の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、t-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

#### 【0025】

また、R<sup>2</sup>の置換の炭素数1~14の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基における置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、炭素数1~8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n

一ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)等の1個以上あるいは1種以上を挙げることができる。

### 【0026】

また、2個以上のR<sup>2</sup>が相互に結合して形成した炭素数3~14の単環状構造または炭素数6~14の多環状構造は、その環が炭素環でも、あるいは窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を1個以上あるいは1種以上含む複素環でもよい。

このような単環状構造または多環状構造としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類に由来する環構造；ノルボルナン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する環構造；

### 【0027】

これらの環構造をヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1~14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等)、炭素数1~8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基(例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、t-ブトキシメチル基等)、炭素数

2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基（例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、*t*-ブロトキシメトキシ基等）、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基（例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*t*-ブチルカルボニルオキシ基等）、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブロトキシカルボニル基等）、炭素数2～14の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基（例えば、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等）、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基（例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等）等の1個以上あるいは1種以上で置換した環構造等を挙げることができる。

### 【0028】

一般式（I）において、R<sup>2</sup>としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-ブロピル基；2個以上のR<sup>2</sup>が相互に結合して形成した環構造として、シクロヘキサン環構造、ノルボルナン環構造、テトラシクロドデカン環構造や、これらの環構造をメチル基またはヒドロキシル基の1個以上あるいは1種以上で置換した環構造等が好ましい。

また、一般式（I）において、qは、好ましくは0～4、特に好ましくは0～2であり、nは、好ましくは1～3、特に好ましくは2である。

### 【0029】

一般式（I）において、X<sup>-</sup>のスルホン酸アニオンとしては、例えば、メタンスルホン酸アニオン、エタンスルホン酸アニオン、*n*-プロパンスルホン酸アニオン、*n*-ブタンスルホン酸アニオン、*n*-ペンタンスルホン酸アニオン、*n*-ヘキサンスルホン酸アニオン等の直鎖状もしくは分岐状のアルキルスルホン酸アニオン；シクロヘキサンスルホン酸アニオン、*d*-カンファー-10-スルホン酸アニオン等の脂環族スルホン酸アニオン；

### 【0030】

ベンゼンスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン、4-メトキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-n-オクチルベンゼンスルホン酸アニオン、1-ナフタレンスルホン酸アニオン、2-ナフタレンスルホン酸、ピレン-2-スルホン酸アニオン、9-アントラセンスルホン酸アニオン、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸アニオン等の芳香族スルホン酸アニオン；4-フルオロベンゼンスルホン酸アニオン、3-フルオロベンゼンスルホン酸、2-フルオロベンゼンスルホン酸アニオン、2, 4-ジフルオロベンゼンスルホン酸、3, 5-ジフルオロベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリフルオロベンゼンスルホン酸、パーフルオロベンゼンスルホン酸等のフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオン；

### 【0031】

4-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルベンゼンスルホン酸アニオン等の電子吸引性置換基を有する芳香族ルホン酸アニオン；

1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸アニオン、1, 1-ジフルオロ-n-プロパンスルホン酸アニオン、1, 1-ジフルオロ-n-ブタンスルホン酸アニオン、1, 1-ジフルオロ-n-オクタンスルホン酸アニオン、2-シクロヘキシリ-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸アニオン、2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸アニオン等の1, 1-ジフルオロアルキルスルホン酸アニオン；トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、下記式(II)で表されるスルホン酸アニオン(以下、「スルホン酸アニオン(II)」という。)等を挙げることができる。

### 【0032】

【化4】



[一般式 (II) において、R<sup>4</sup> は置換もしくは無置換の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環式骨格を有する置換もしくは無置換の炭素数3～14の1価の炭化水素基を示す。]

### 【0033】

一般式 (II) において、R<sup>4</sup> の無置換の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、t-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基等を挙げることができる。

### 【0034】

また、R<sup>4</sup> の脂環式骨格を有する無置換の炭素数3～14の1価の炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のシクロアルキル基；ノルボルナン、ビシクロ [2.2.2] オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環からなる基；これらのシクロアルキル基または脂環式環からなる基が、メチレン基や、エチレン基、プロピレン基等の炭素数2～8のアルキレン基を介してテトラフルオロエチレン基に結合した基等を挙げることができる。

### 【0035】

また、R<sup>4</sup> の置換の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基における置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、

エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブロキシカルボニル基等)等の1個以上あるいは1種以上を挙げることができる。

### 【0036】

また、R<sup>4</sup>の脂環式骨格を有する置換の炭素数3～14の1価の炭化水素基における置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等)、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、i-ブロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルブロポキシ基、1-メチルブロポキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブロキシカルボニル基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基(例えば、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、i-ブロポキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基)等の1個以上あるいは1種以上を挙げることができる。

### 【0037】

一般式(II)において、R<sup>4</sup>としては、特に、ペンタフルオロエチル基、パー

フルオロー $n$ -ヘキシル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基等が好ましい。

【0038】

前記スルホン酸アニオンのうち、スルホン酸アニオン(II)が好ましく、特に、ノナフルオロー $n$ -ブタンスルホン酸アニオン、パーフルオロー $n$ -オクタンスルホン酸アニオン、2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸アニオン等が好ましい。

【0039】

好ましいスルホニウム塩化合物(I)の具体例としては、

1-(ナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(6-メチルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(6- $n$ -ブチルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(6- $n$ -ペンチルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(6- $n$ -ヘキシルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(6- $n$ -ヘプチルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(6- $n$ -オクチルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(6-シクロヘキシルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(6-シクロヘキシルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-[6-(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカ-3-イル)ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、

## 【0040】

1- [6- (シクロペンチルメチル) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- [6- (シクロヘキシルメチル) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- [6- { (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) メチル} ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- [6- { (ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-2-イル) メチル} ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- [6- { (テトラシクロ [4. 2. 0. 12.5 . 17.10] ドデカン-3-イル) メチル} ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、

## 【0041】

1- (6-メトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (6-n-ペンチルオキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (6-n-ヘキシルオキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (6-n-ヘプチルオキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (6-n-オクチルオキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (6-シクロヘキシルオキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- [6- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イルオキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- [6- (ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-2-イルオキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- [6- (テトラシクロ [4. 2

． 0. 12.5. 17.10] ドデカン-3-イルオキシ) ナフタレン-2-イル] テ  
トラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、

### 【0042】

1- (6-シクロペンチルメトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- (6-シクロヘキシルメトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- [6- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- [6- (ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-2-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- [6- (テトラシクロ [4. 2. 0. 12.5 . 17.10] ドデカン-3-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、

### 【0043】

1- (6-メチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- (6-n-ブチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- (6-n-ベンチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- (6-n-ヘキシルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- (6-n-ヘプチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- (6-n-オクチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- (6-シクロペンチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- (6-シクロヘキシルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、 1- [6- | (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) スルファニル] ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフ

ルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-[6-|(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)スルファニル|ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-[6-|(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-イル)スルファニル|ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、

#### 【0044】

1-(6-シクロヘキシルメトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-(6-シクロヘキシルメトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イルメトキシ)ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イルメトキシ)ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-[6-(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-イルメトキシ)ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、

#### 【0045】

1-(6-メタンスルホニルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-(6-エタンスルホニルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-(6-*n*-ブタンスルホニルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-(6-*n*-ペンタノスルホニルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-(6-*n*-ヘキサンスルホニルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-(6-*n*-ヘプタンスルホニルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、1-(6-*n*-オクタンスルホニルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-*n*-

ブタンスルホネート、1-(6-シクロヘキサンスルホニルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(6-シクロヘキサンスルホニルナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-スルホニル)ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-スルホニル)ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-スルホニル)ナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、

#### 【0046】

1-[6-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メタンスルホニルナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)メタンスルホニルナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(テトラシクロ[4.2.0.12.5.17.10]ドデカン-3-イル)メタンスルホニルナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート

等のノナフルオロー-n-ブタンスルホネート類や、

これらのノナフルオロー-n-ブタンスルホネート類中のノナフルオロー-n-ブタンスルホン酸アニオンをパーカルオロー-n-オクタンスルホン酸アニオンまたは2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸アニオンに置き換えた化合物等を挙げることができる。

#### 【0047】

オニウム塩化合物(I)は、特に、半導体デバイスの製造に代表される微細加工の分野に用いられる化学增幅型フォトレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物において、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV等に代表される(超)遠紫外線、電子

線の如き各種の放射線に感應する感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用できるほか、加熱により酸を発生する熱酸発生剤や、他の関連するオニウム塩化合物の合成原料等としても有用である。

[0048]

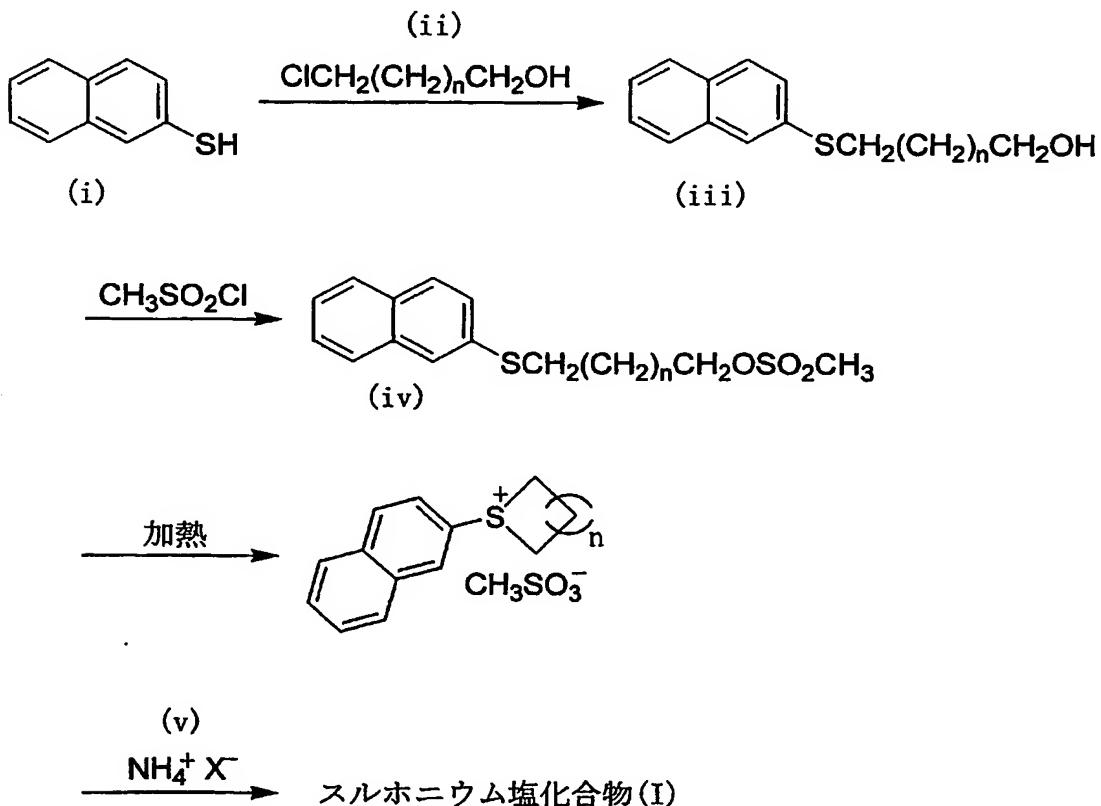
## スルホニウム塩化合物 (I) の合成

スルホニウム塩化合物（I）は、例えば、下記反応式（イ）あるいは反応式（ロ）（各式中、 $n$  および  $X^-$  は一般式（I）におけるそれぞれ  $n$  および  $X^-$  と同義であり、 $X$  は  $X^-$  を与える原子もしくは原子団であり、 $Z$  はハロゲン、スルホン酸エステル等の脱離性置換基である。）に示す過程を経て合成することができる。なお、各反応式では、置換基  $R^1$  および  $R^2$  は表示を省略している。

[0 0 4 9]

【化5】

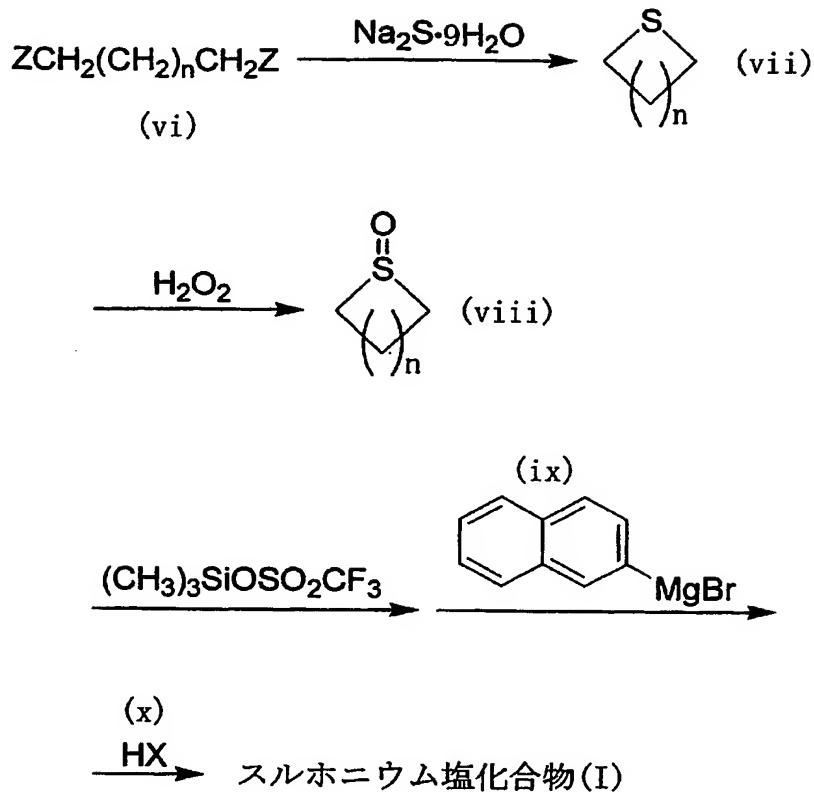
### 反應式(1)



[0 0 5 0]

【化6】

### 反応式(口)



【0051】

反応式（イ）においては、2-ナフタレンチオール（i）と $\alpha$ -クロロ- $\omega$ -アルカノール（ii）とを、トリエチルアミンの存在下で反応させることにより、2-( $\omega$ -ヒドロキシアルキルスルファニル)ナフタレン（iii）を得たのち、これを有機塩基の存在下でメタンスルホニルクロライドと反応させて、メタンスルホン酸エステル（iv）を得る。その後、これを加熱して環化反応させることにより、スルホニウムメタンスルホネート塩に変換し、これをアンモニウム塩（v）とイオン交換反応させることにより、スルホニウム塩化合物（I）を合成することができる。

【0052】

また、反応式(口)においては、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジ置換アルカン(vi)を硫化ナトリウムと求核置換反応させることにより、環状チオエーテル(vii)を得たのち、これを触媒量のタンゲステン酸ナトリウムの存在下0℃で、当量の過酸化水素によ

り酸化して、環状スルホキシド (viii) を得る。その後、これを、例えば非特許文献1に記載された方法により、-78℃程度の低温下で、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートと反応させたのち、グリニヤ試薬(ix)と反応させ、さらに酸(x)と反応させることにより、スルホニウム塩化合物(I)を合成することができる。

### 【0053】

#### 【非特許文献1】

J. of Organic Chem., Vol. 43, p. 5571-5573 (1988)

### 【0054】

前記各反応は、通常、適当な溶媒中で行なわれる。

前記溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、1-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジクロロメタン-テトラヒドロフラン混合溶媒、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル-トルエン混合溶媒、ジエチルエーテル-ベンゼン混合溶媒等を適宜選択して使用することができる。

### 【0055】

#### 感放射線性酸発生剤

本発明の感放射線性酸発生剤は、スルホニウム塩化合物(I)からなり、露光により酸を発生する成分であり、特に、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザーあるいはEUVに代表される(超)遠紫外線、電子線の如き各種の放射線を用いる微細加工に有用な感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。以下では、スルホニウム塩化合物(I)からなる感放射線性酸発生剤を「酸発生剤(A1)」という。

### 【0056】

#### ポジ型感放射線性樹脂組成物

##### － (A) 酸発生剤－

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における(A)成分は、酸発生剤(A1)を必須成分とする感放射線性酸発生剤(以下、「(A)酸発生剤」という。)

からなる。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、酸発生剤（A1）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、酸発生剤（A1）以外の感放射線性酸発生剤（以下、「他の酸発生剤」という。）を1種以上併用することができる。

他の酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物等を挙げることができる。

### 【0057】

前記オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（但し、テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

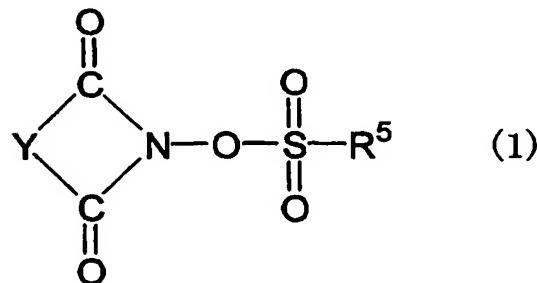
また、前記スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

また、前記スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

また、前記スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式（1）で表される化合物を挙げることができる。

### 【0058】

#### 【化7】



〔一般式（1）において、Yは2価の有機基を示し、R<sup>5</sup>は1価の有機基を示す

。]

## 【0059】

一般式（1）において、Yとしては、例えば、メチレン基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、炭素数2～20のアラルキレン基、ジフルオロメチレン基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、置換されていてもよいノルボルナン骨格を有する2価の基や、これらの基を炭素数6以上のアリール基や炭素数1以上のアルコキシル基で置換基した基等を挙げることができる。

## 【0060】

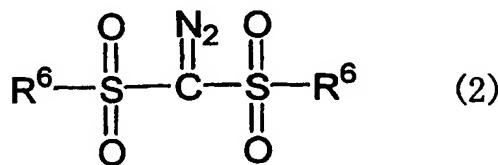
また、R<sup>5</sup>としては、例えば、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基、炭素数3～10のパーフルオロシクロアルキル基、炭素数7～15の1価のビシクロ環含有炭化水素基、炭素数6～12のアリール基等を挙げることができる。

## 【0061】

また、前記ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式（2）で表される化合物を挙げることができる。

## 【0062】

## 【化8】



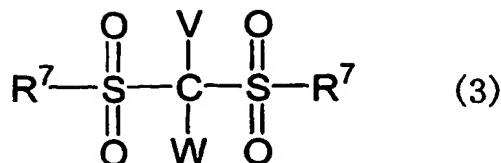
〔一般式（2）において、各R<sup>6</sup>は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換シクロアルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

## 【0063】

また、前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式（3）で表される化合物を挙げることができる。

## 【0064】

【化9】

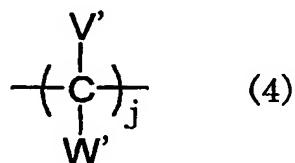


【0065】

〔一般式(3)において、各R<sup>7</sup>は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、VおよびWは相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、且つVおよびWの少なくとも一方がアリール基であるか、VとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環もしくは多環を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して下記式(4)で表される基

【0066】

【化10】



【0067】

〔但し、V'及びW'は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、または同一のもしくは異なる炭素原子に結合したV' とW' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、V' およびW' が複数存在する場合、複数のV' および複数のW' はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、jは2～10の整数である。〕

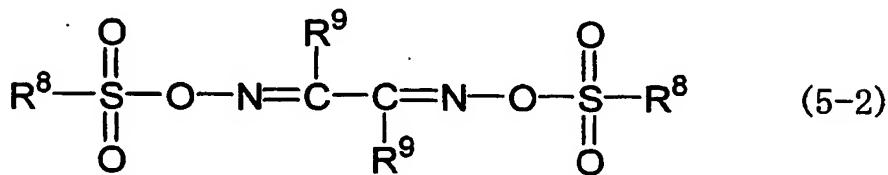
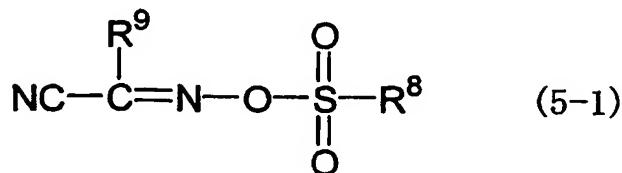
を形成している。〕

【0068】

また、前記オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式（5-1）または一般式（5-2）で表される化合物等を挙げることができる。

## 【0069】

## 【化11】



〔一般式（5-1）および一般式（5-2）において、各R<sup>8</sup> および各R<sup>9</sup> は相互に独立に1価の有機基を示す。〕

## 【0070】

一般式（5-1）および一般式（5-2）において、R<sup>8</sup> の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、トシル基を挙げることができ

また、R<sup>9</sup> の具体例としては、フェニル基、トシル基、1-ナフチル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロ-n-ブチル基等を挙げることができる。

## 【0071】

本発明において、他の酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物およびジアゾメタン化合物の群の少なくとも1種が好ましい。

好ましい他の酸発生剤の具体例としては、

ビス（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（4-t-ブチルフェニル）ヨードニ

ウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、  
 トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスル  
 ホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム

*p*  
 -トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネ  
 ート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート  
 、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェ  
 ニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、

## 【0072】

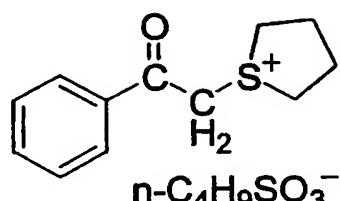
4-フルオロフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスル  
 ホネート、4-メトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-  
 ブタンスルホネート、4-*n*-ブタンスルホニルオキシフェニル・ジフェニルス  
 ルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニ  
 ル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-*t*-  
 ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネ  
 ト、4-*n*-ブタンスルホニルフェニル・ジフェニルノナフルオロ-*n*-ブタン  
 スルホネート、4-シクロヘキサンスルホニルフェニル・ジフェニルスルホニウ  
 ムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、2-メチルフェニル・ジフェニルノ  
 ナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニル・ジフェニル  
 ノナフルオロブタンスルホネート、メチル・ジフェニルスルホニウムノナフル  
 オロ-*n*-ブタンスルホネート、

1- (4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムト  
 リフルオロメタンスルホネート、1- (4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル  
 ) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネートや、

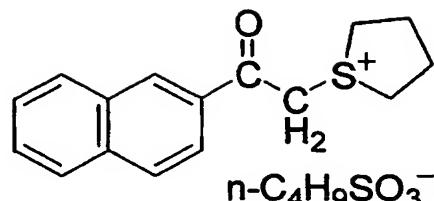
下記式(6-1)～(6-8) (但し、*n*-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>はノナフルオロ-*n*-  
 ブタンスルホン酸アニオンである。) で表される化合物

## 【0073】

【化12】



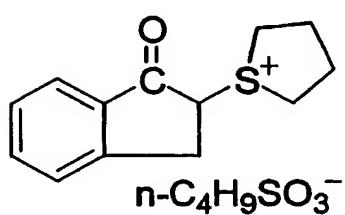
(6-1)



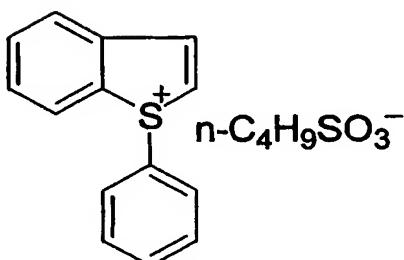
(6-2)

【0074】

【化13】



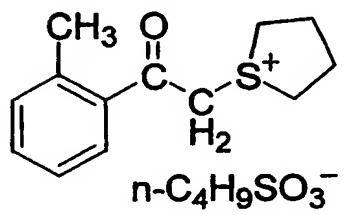
(6-3)



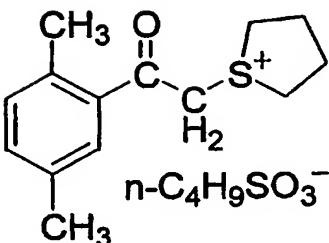
(6-4)

【0075】

【化14】



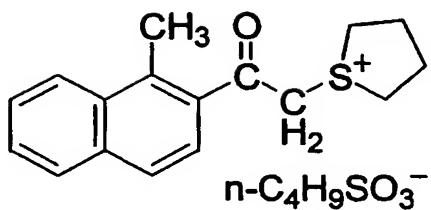
(6-5)



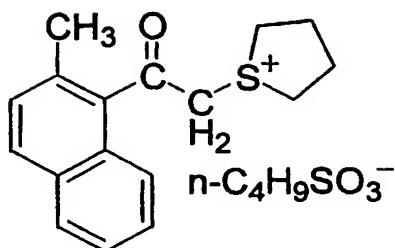
(6-6)

【0076】

【化 1 5】



(6-7)



(6-8)

[0077]

N- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- [(5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタ-2-イル) スルホニルオキシ] スクシンイミド、ビス (シクロヘキサンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t-ブチルスルホニル) ジアゾメタンおよびビス (1, 4-ジオキサスピロ [4. 5] -デカン-7-スルホニル) ジアゾメタンの群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

[0078]

他の酸発生剤の使用割合は、各他の酸発生剤の種類に応じて適宜選定することができるが、酸発生剤（A1）と他の酸発生剤との合計100重量部に対して、通常、95重量部以下、好ましくは90重量部以下、さらに好ましくは80重量部以下である。この場合、他の酸発生剤の使用割合が95重量部を超えると、本発明における所期の効果が損なわれるおそれがある。

[0079]

— (B) 酸解離性基含有樹脂—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における(B)成分は、酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離

したときにアルカリ易溶性となる樹脂（以下、「（B）酸解離性基含有樹脂」という。）からなる。

ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、（B）酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに（B）酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

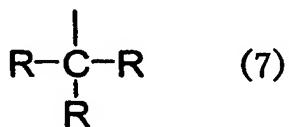
#### 【0080】

（B）酸解離性基含有樹脂における酸解離性基とは、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基中の水素原子を置換した基であって、酸の存在下で解離する基を意味する。

このような酸解離性基としては、例えば、t-ブロキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、（チオテトラヒドロピラニルスルファニル）メチル基、（チオテトラヒドロフラニルスルファニル）メチル基や、アルコキシ置換メチル基、アルキルスルファニル置換メチル基、下記一般式（7）で表される基（以下、「酸解離性基（7）」という。）等を挙げることができる。

#### 【0081】

#### 【化16】



〔一般式（7）において、各Rは相互に独立に炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の1価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは何れか2つのRが相互に結合して、それが結合している炭素原子と共に、炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りのRが炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の1価の脂環式炭化水素基を示し、これらの各基は置換されていてもよい。〕

## 【0082】

前記アルコキシ置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、n-ペンチルオキシメチル基、n-ヘキシルオキシメチル基、ベンジルオキシメチル基等を挙げることができる。

また、前記アルキルスルファニル置換メチル基としては、例えば、メチルスルファニルメチル基、エチルスルファニルメチル基、メトキシエチルスルファニルメチル基、n-プロピルスルファニルメチル基、n-ブチルスルファニルメチル基、n-ペンチルスルファニルメチル基、n-ヘキシルスルファニルメチル基、ベンジルスルファニルメチル基等を挙げることができる。

## 【0083】

一般式(7)において、Rの炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、I-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基等を挙げることができる。

## 【0084】

前記アルキル基の置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等)等

の1個以上あるいは1種以上を挙げることができる

【0085】

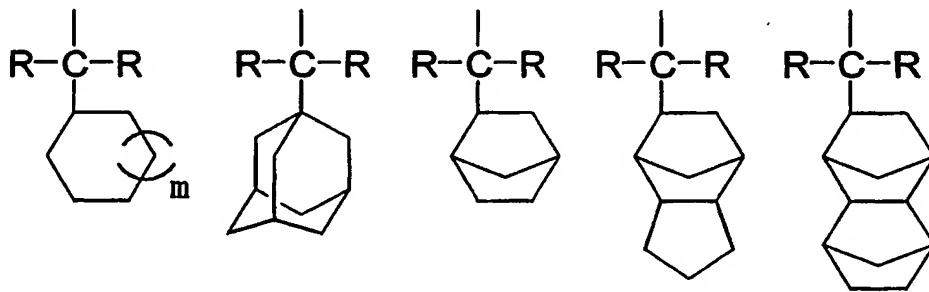
また、Rの炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビシクロ[2.2.2]オクチル基、テトラシクロ[4.2.0.1.2.5.17.10]ドデシル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

【0086】

酸解離性基(7)の具体例としては、t-ブチル基、下記式(7-1)～(7-20)（但し、各mは0～2の整数である。）で表される基等を挙げることができる。

【0087】

【化17】



(7-1)

(7-2)

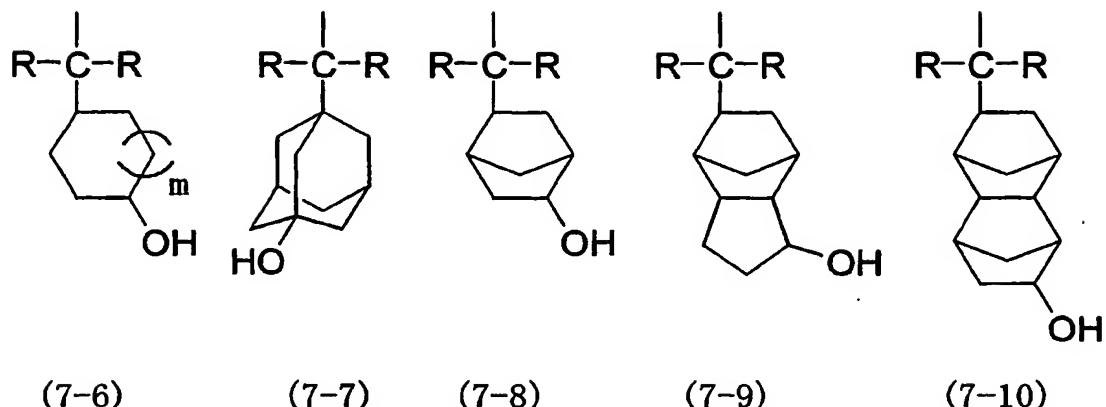
(7-3)

(7-4)

(7-5)

【0088】

## 【化18】



(7-6)

(7-7)

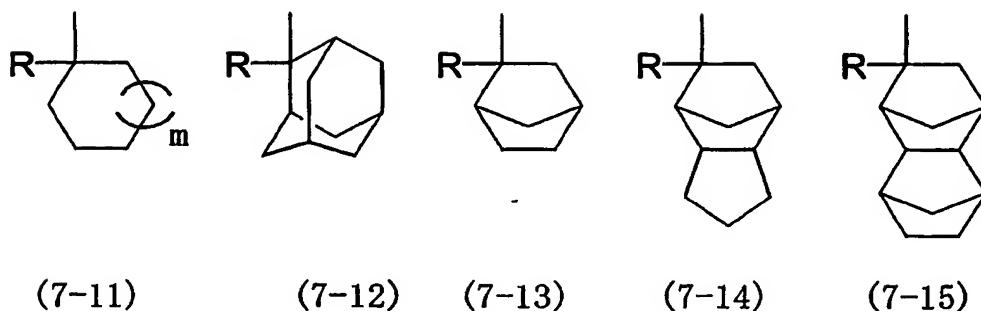
(7-8)

(7-9)

(7-10)

## 【0089】

## 【化19】



(7-11)

(7-12)

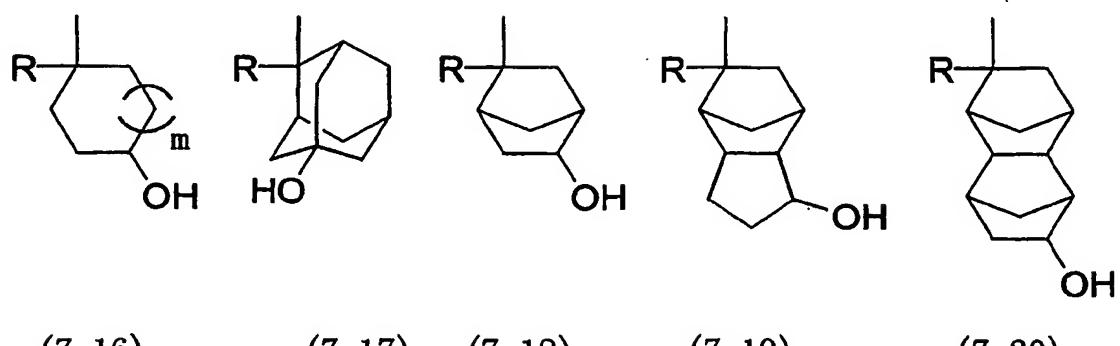
(7-13)

(7-14)

(7-15)

## 【0090】

## 【化20】



(7-16)

(7-17)

(7-18)

(7-19)

(7-20)

## 【0091】

Rの前記1価の脂環式炭化水素基および少なくとも2つのRが相互に結合して形成した前記脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カ

ルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等)、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基(例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、t-ブトキシメチル基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等)、炭素数2～14の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基(例えば、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等)、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等)等の1個以上あるいは1種以上を挙げができる。

(B) 酸解離性基含有樹脂において、酸解離性基は1種以上存在することができる。

### 【0092】

(B) 酸解離性基含有樹脂中の酸解離性基の導入率((B) 酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や該基が導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、好ましくは5～100%、さらに好ましくは10～100%である。

また、(B) 酸解離性基含有樹脂の構造は、前述した性状を有する限り特に限定はなく、種々の構造とすることができますが、特に、ポリ(p-ヒドロキシスチ

レン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂、p-ヒドロキシスチレンおよび/またはp-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子および/またはカルボキシル基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂等を好ましく用いることができる。

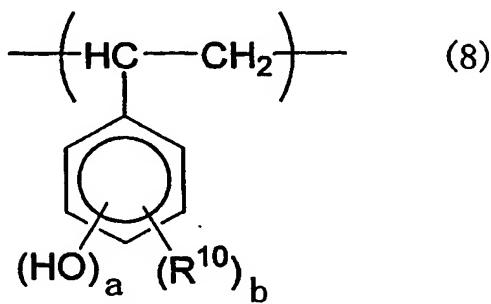
### 【0093】

また、(B)酸解離性基含有樹脂の構造は、使用する放射線の種類に応じて種々選定することができる。

例えば、KrFエキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適な(B)酸解離性基含有樹脂としては、例えば、下記一般式(8)で表される繰り返し単位(以下、「繰返し単位(8)」という。)と繰返し単位(8)中のフェノール性水酸基を酸解離性基で保護した繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(B1)」という。)が好ましい。なお、樹脂(B1)は、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を使用する感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

### 【0094】

#### 【化21】



[一般式(8)において、R<sup>10</sup>は水素原子または1価の有機基を示し、複数存在するR<sup>10</sup>は相互に同一でも異なってもよく、aおよびbはそれぞれ1~3の整数である。]

### 【0095】

繰り返し単位(8)としては、特に、p-ヒドロキシスチレンの非芳香族二重

結合が開裂した単位が好ましい。

また、樹脂（B1）は、さらに他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

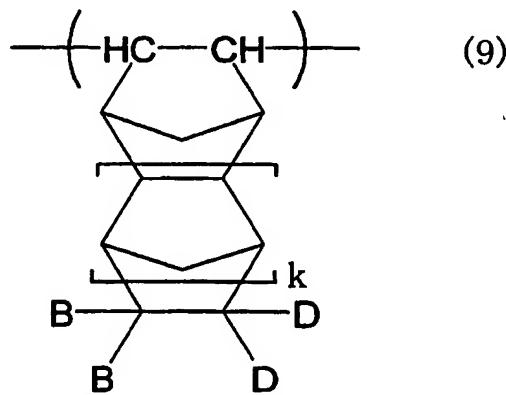
前記他の繰り返し単位としては、例えば、スチレン等のビニル芳香族化合物；（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）アクリル酸2-メチルアダマンチル等の（メタ）アクリル酸エステル類等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる

### 【0096】

また、ArFエキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適な（B）酸解離性基含有樹脂としては、例えば、下記一般式（9）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（9）」という。）および／または下記一般式（10）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（10）」という。）を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂（以下、「樹脂（B2）」という。）が好ましい。なお、樹脂（B2）は、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いる感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

### 【0097】

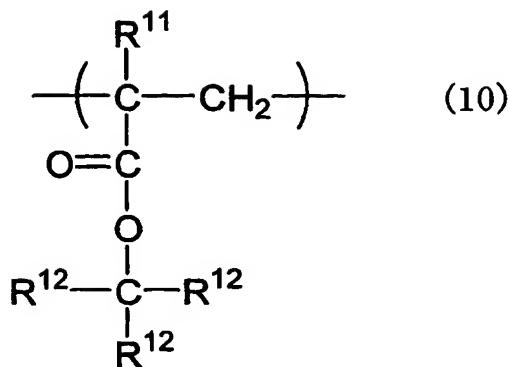
#### 【化22】



〔一般式（9）において、各Bは相互に独立に水素原子または1価の酸解離性基を示し、且つBの少なくとも1つは1価の酸解離性基であり、各Dは相互に独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、kは0～2の整数である。〕

### 【0098】

## 【化23】



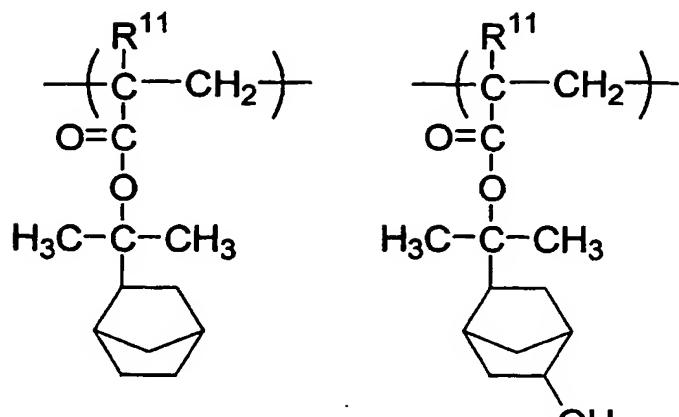
[一般式 (10)において、R<sup>11</sup>は水素原子またはメチル基を示し、各R<sup>12</sup>は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは無置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基を示すか、何れか2つのR<sup>12</sup>が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、置換もしくは無置換の炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りのR<sup>12</sup>が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは無置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基を示す。]

## 【0099】

繰り返し単位 (10) としては、例えば、(メタ) アクリル酸t-ブチルに由来する単位や、下記式 (10-1) ～ (10-18) で表される繰り返し単位等が好ましい。

## 【0100】

【化24】

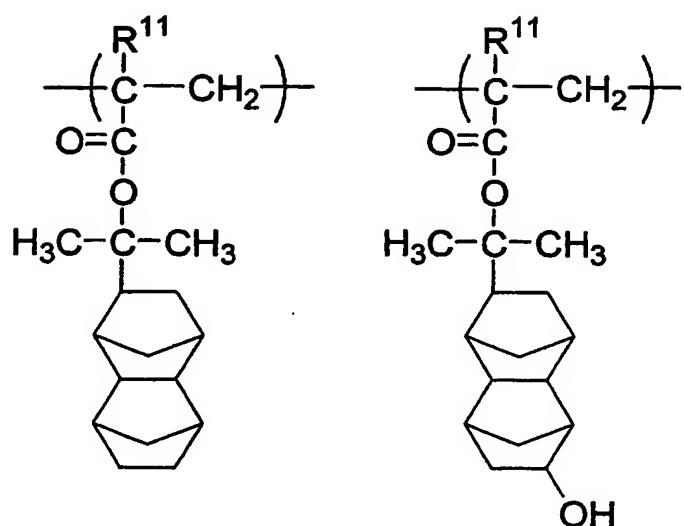


(10-1)

(10-2)

【0101】

【化25】

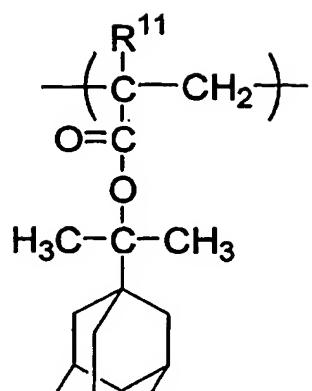


(10-3)

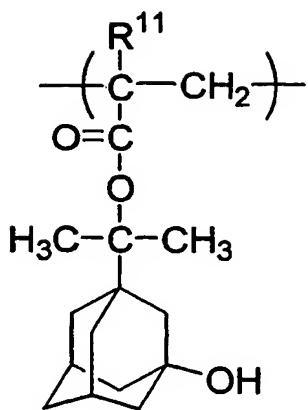
(10-4)

【0102】

【化26】



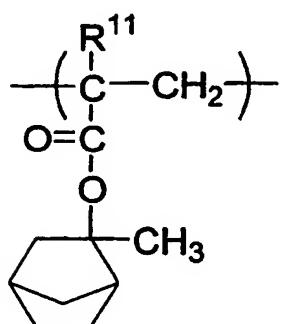
(10-5)



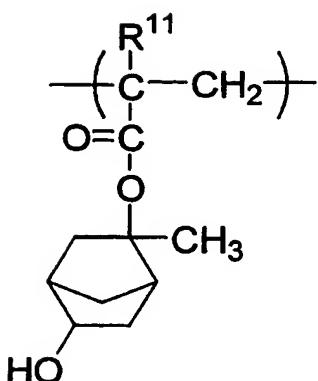
(10-6)

【0103】

【化27】



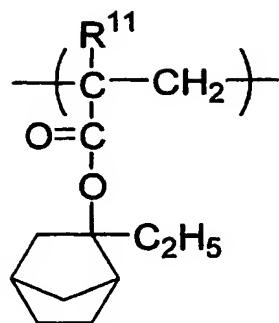
(10-7)



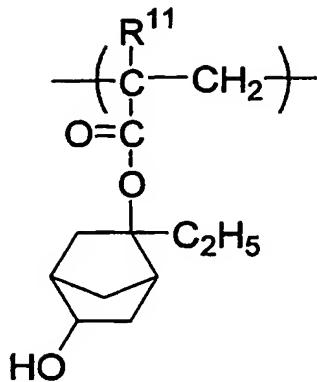
(10-8)

【0104】

【化28】



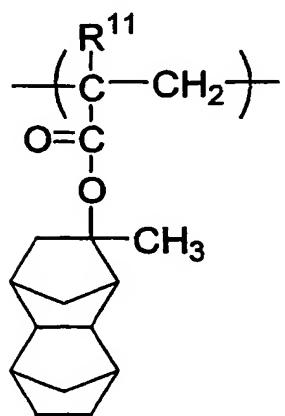
(10-9)



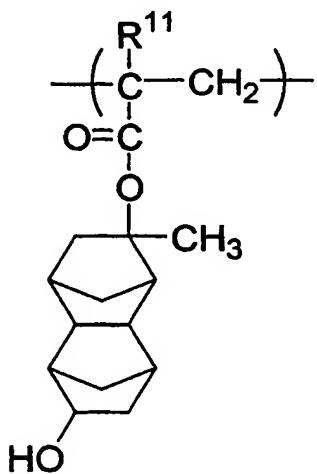
(10-10)

【0105】

【化29】



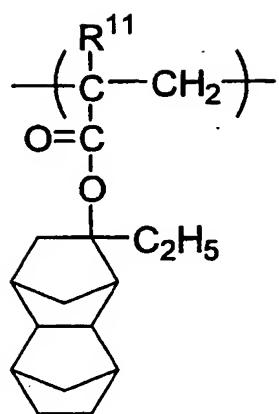
(10-11)



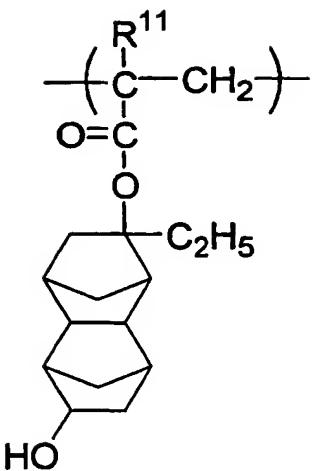
(10-12)

【0106】

【化30】



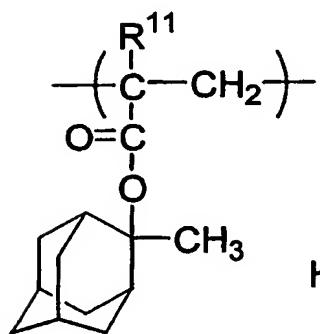
(10-13)



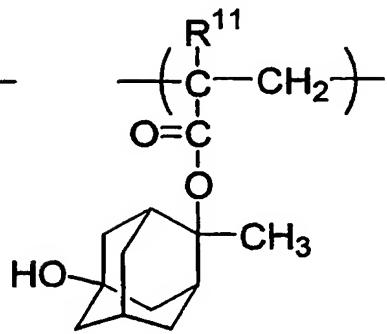
(10-14)

【0107】

【化31】



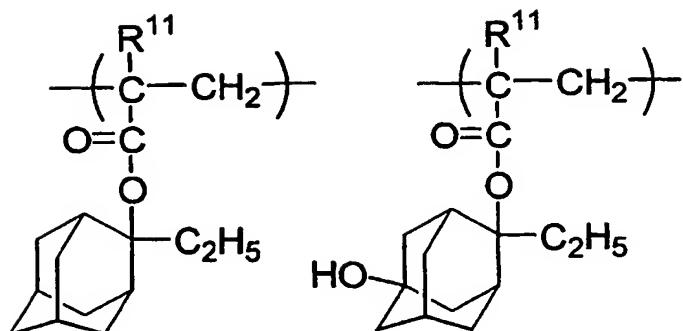
(10-15)



(10-16)

【0108】

### 【化 3 2】



(10-17)

(10-18)

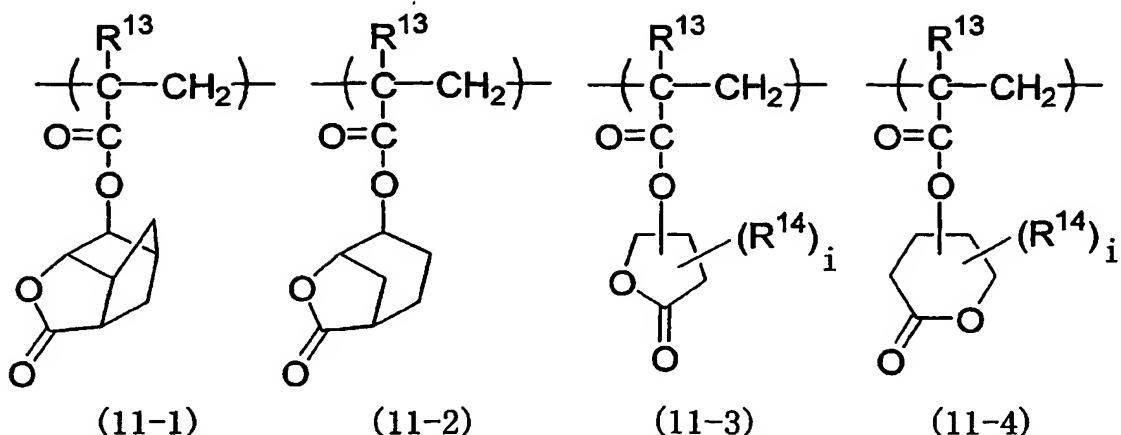
[0109]

樹脂（B2）は、さらに他の繰り返し単位を1種以上有することができる。

前記他の繰返し単位としては、例えば、ノルボルネン（ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン）、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>] ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>] ドデカ-3-エン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>] ドデカ-3-エン等のノルボルネン骨格を有する単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物類；下記式 (11-1) ~ (11-8) で表される（メタ）アクリル酸エステル等の重合性不飽和結合が開裂した単位（以下、「繰り返し単位 (11)」という。）等を挙げることができる。

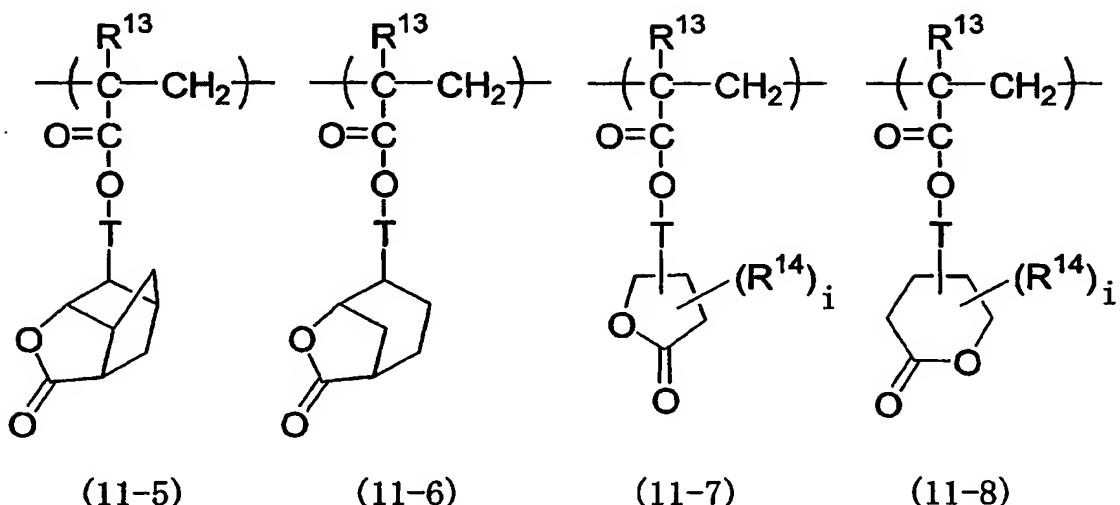
[0 1 1 0]

## 【化33】



## 【0111】

## 【化34】



## 【0112】

〔式 (11-1) ~ (11-8) において、各 R<sup>13</sup>は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、各 R<sup>14</sup>は相互に独立に置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、ヒドロキシル基またはシアノ基を示し、i は 0 ~ 3 の整数であり、T はメチレン基または炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基を示す。〕

## 【0113】

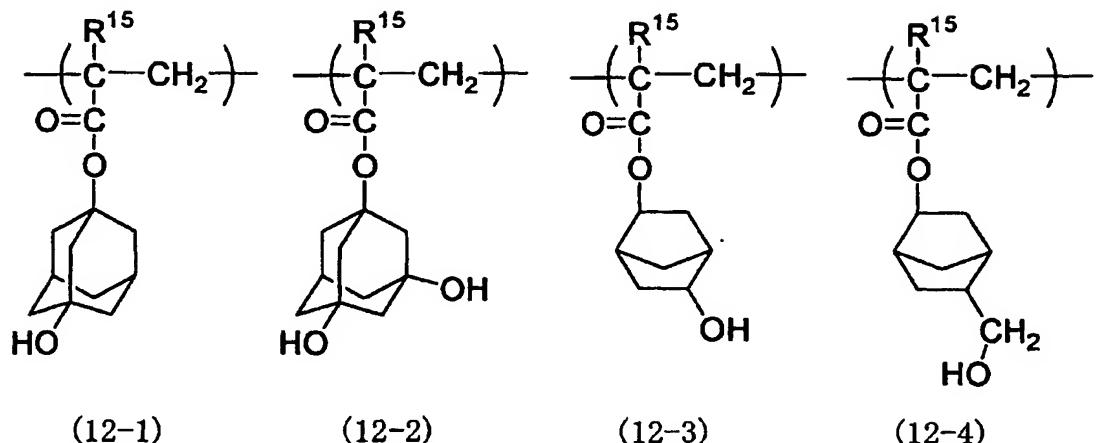
繰り返し単位 (9) を有する樹脂 (B2) では、特に、他の繰り返し単位として、さらに無水マレイン酸に由来する単位を有することが好ましい。

また、繰り返し単位 (10) および繰り返し単位 (11) を有する樹脂 (B2)

) では、特に、他の繰り返し単位として、さらに下記式 (12-1) ~ (12-4) で表される繰り返し単位を 1 種以上有することが好ましい。

[0 1 1 4]

【化 3 5】



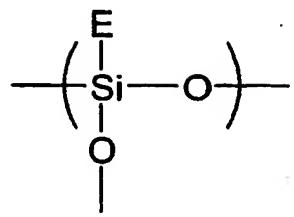
[式 (12-1) ~ (12-4) において、各 R<sup>15</sup> は相互に独立に水素原子またはメチル基を示す。]

[0 1 1 5]

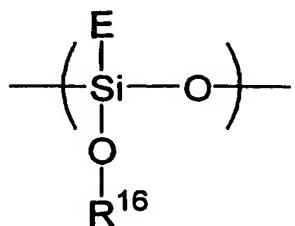
さらに、F<sub>2</sub>エキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適な(B)酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式(13)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(13)」という。)および/または一般式(14)で表される繰り返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性のポリシロキサン(以下、「樹脂(B3)」という。)が好ましい。なお、樹脂(B3)は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いる場合にも好適に使用することができる。

[0 1 1 6]

## 【化36】



(13)



(14)

[一般式(13)および一般式(14)において、各Eは相互に独立に酸解離性基を有する1価の有機基を示し、R<sup>16</sup>は置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示す。]

## 【0117】

一般式(13)および一般式(14)におけるEとしては、環状骨格を有する基に酸解離性基が結合した構造を有する基が好ましい。

前記環状骨格を有する基としては、炭素数3～8のシクロアルカン類、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等に由来する脂環式骨格を有する基；炭素数6～14のハロゲン化芳香族骨格を有する基等が好ましい。

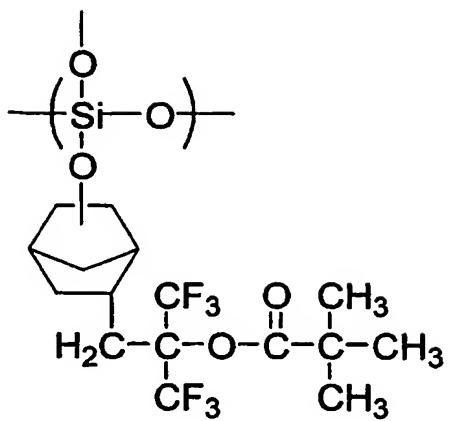
## 【0118】

樹脂(B3)としては、特に、繰り返し単位(13)を有する樹脂が好ましい。

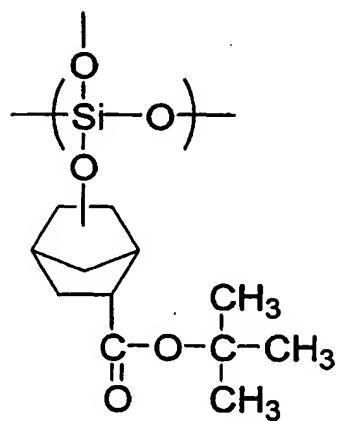
特に好ましい繰り返し単位(13)の具体例としては、下記式(13-1)～(13-4)で表される単位を挙げることができる。

## 【0119】

## 【化37】



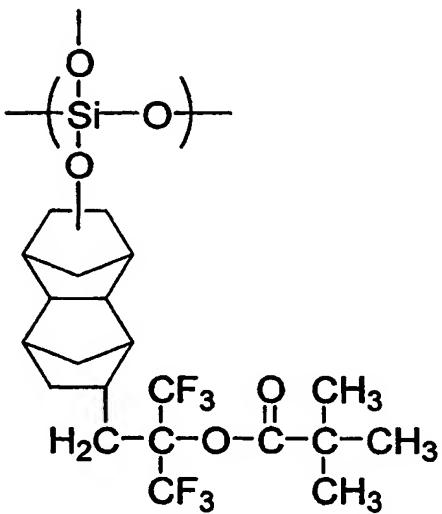
(13-1)



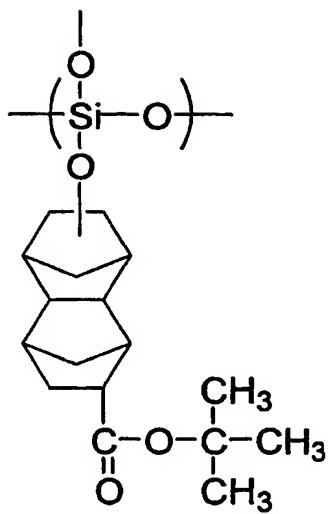
(13-2)

## 【0120】

## 【化38】



(13-3)



(13-4)

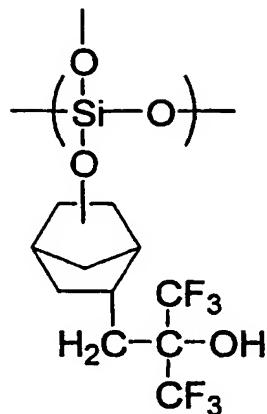
## 【0121】

樹脂（B3）は、さらに他の繰り返し単位を1種以上有することができる。

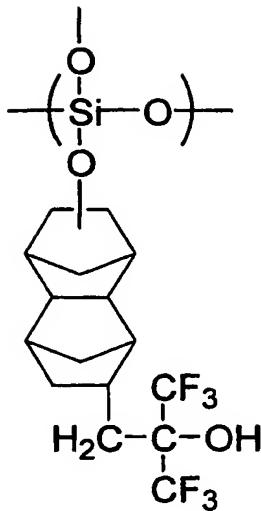
前記他の繰返し単位としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類の加水分解により形成される単位や、下記式（15-1）～（15-4）で表される繰り返し単位等が好ましい。

【0122】

【化39】



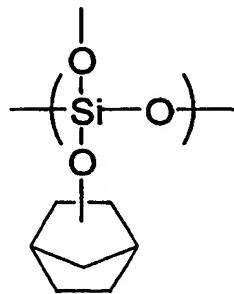
(15-1)



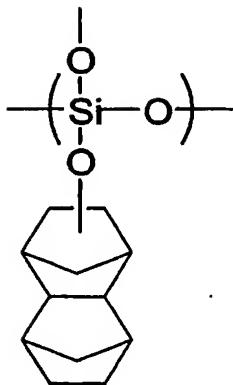
(15-2)

【0123】

【化40】



(15-3)



(15-4)

【0124】

樹脂（B3）は、酸解離性基を有するシラン化合物を重縮合させるか、予め製造したポリシロキサンに酸解離性基を導入することにより製造することができる。

酸解離性基を有するシラン化合物を樹脂合させる際には、触媒として、酸性触

媒を用いることが好ましく、特に、該シラン化合物を酸性触媒の存在下で重縮合させたのち、塩基性触媒を加えてさらに反応させることが好ましい。

### 【0125】

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ほう酸、燐酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等の無機酸類；蟻酸、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、しゅう酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、くえん酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類を挙げることができる。

これらの酸性触媒のうち、塩酸、硫酸、酢酸、しゅう酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

前記酸性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

### 【0126】

また、前記塩基性触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を挙げることができる。

前記塩基性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

### 【0127】

(B) 酸解離性基含有樹脂が重合性不飽和单量体の重合によりあるいは該重合を経て製造される場合、当該樹脂は、重合性不飽結合を2つ以上有する多官能性单量体に由来する単位および/またはアセタール性架橋基によって分岐構造を導入することができる。このような分岐構造を導入することにより、(B) 酸解離性基含有樹脂の耐熱性を向上させることができる。

この場合、(B) 酸解離性基含有樹脂中の分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、全繰返し単位に対して10モル%以下であることが好ましい。

### 【0128】

(B) 酸解離性基含有樹脂の分子量については特に限定はなく、適宜選定することができるが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) で測定したポリスチレン換算重量分子量 (以下、「M<sub>w</sub>」という。) は、通常、1, 000～500, 000、好ましくは2, 000～400, 000、さらに好ましくは3, 000～300, 000である。

また、分岐構造をもたない (B) 酸解離性基含有樹脂のM<sub>w</sub>は、好ましくは1, 000～150, 000、さらに好ましくは3, 000～100, 000であり、分岐構造を有する (B) 酸解離性基含有樹脂のM<sub>w</sub>は、好ましくは5, 000～500, 000、さらに好ましくは8, 000～300, 000である。このような範囲のM<sub>w</sub>を有する (B) 酸解離性基含有樹脂を用いることにより、得られるレジストが現像特性に優れるものとなる。

#### 【0129】

また、(B) 酸解離性基含有樹脂のM<sub>w</sub>とG P Cで測定したポリスチレン換算数分子量 (以下、「M<sub>n</sub>」という。)との比 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) についても特に限定はなく、適宜選定することができるが、通常、1～10、好ましくは1～8、さらに好ましくは1～5である。このような範囲のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>を有する (B) 酸解離性基含有樹脂を用いることにより、得られるレジストが解像性能に優れるものとなる。

#### 【0130】

(B) 酸解離性基含有樹脂の製造方法については特に限定はないが、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に1種以上の酸解離性基を導入する方法；酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和单量体を、場合によりたの重合性不飽和单量体と共に、重合する方法；酸解離性基を有する1種以上の重縮合性成分を、場合により他の重縮合性成分と共に、重縮合する方法等によって製造することができる。

#### 【0131】

アルカリ可溶性樹脂を製造する際の重合性不飽和单量体の重合および酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和单量体の重合は、使用される重合性不飽和单量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配

位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。

また、酸解離性基を有する1種以上の重縮合性成分の重縮合は、好ましくは酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で実施することができる。

### 【0132】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、(A)酸発生剤の使用量は、レジストの所望の特性に応じて種々の選定とすることができますが、(B)酸解離性基含有樹脂100重量部に対して、好ましくは0.001~70重量部、さらに好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20質量部である。この場合、(A)酸発生剤の使用量を0.001重量部以上とすることにより、感度および解像度の低下を抑制でき、また70質量部以下とすることにより、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を抑制することができる。

### 【0133】

#### —酸拡散抑制剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、露光により(A)酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上させることができるとともに、レジストとしての解像度がさらに向上させ、また露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、その結果、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

### 【0134】

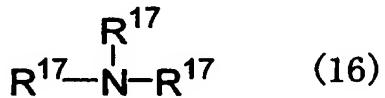
このような酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

前記含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(16)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(i)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有

するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（ii）」という。）、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、「含窒素化合物（iii）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

### 【0135】

#### 【化41】



〔一般式（16）において、各R<sup>17</sup>は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらの各基は置換されていてもよい。〕

### 【0136】

置換されていてもよい前記アルキル基としては、例えば、炭素数1～15、好ましくは1～10のもの、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、テキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。

### 【0137】

また、置換されていたもよい前記アリール基としては、例えば、炭素数6～12のもの、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

さらに、置換されていてもよい前記アラルキル基としては、例えば、炭素数7～19、好ましくは7～13のもの、具体的には、ベンジル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基等を挙げることができる。

### 【0138】

含窒素化合物（i）としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキ

シルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

### 【0139】

含窒素化合物 (ii) としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

含窒素化合物 (iii) としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

### 【0140】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリ

ドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリプチルチオウレア等を挙げることができる。

#### 【0141】

前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類や、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

#### 【0142】

また、前記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。

前記酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えば、N-(t-ブトキシカルボニル)ピペリジン、N-(t-ブトキシカルボニル)イミダゾール、N-(t-ブトキシカルボニル)ベンズイミダゾール、N-(t-ブトキシカルボニル)-2-フェニルベンズイミダゾール、N-(t-ブトキシカルボニル)ジ-n-オクチルアミン、N-(t-ブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N-(t-ブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N-(t-ブトキシカルボニル)ジフェニルアミン等を挙げることができる。

#### 【0143】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(i)、含窒素化合物(ii)

、含窒素複素環式化合物、酸解離性基を有する含窒素有機化合物等が好ましい。  
前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる  
。

#### 【0144】

酸拡散制御剤の配合量は、(B)酸解離性基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは0.001~10質量部、特に好ましくは0.005~5質量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量を0.001質量部以上とすることにより、プロセス条件によってレジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下することを抑制でき、また15質量部以下とすることにより、レジストとしての感度や露光部の現像性をさらに向上させることができる。

#### 【0145】

##### —溶解制御剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が高くなる性質を有する溶解制御剤を配合することもできる。

このような溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシリ基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する化合物や、該化合物中の酸性官能基の水素原子を酸解離性基で置換した化合物等を挙げることができる。

前記溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶解制御剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対し、通常、20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

#### 【0146】

##### —界面活性剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することもできる。

このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性の界面活性剤のいずれでも使用することができるが、好ましくはノニオン系界面活性剤である。

前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類のほか、以下商品名で、「KP」（信越化学工業製）、「ポリフロー」（共栄社油脂化学工業製）、「エフトップ」（トケムプロダクツ製）、「メガファック」（大日本インキ化学工業製）、「フローラード」（住友スリーエム製）、「アサヒガード」及び「サーフロン」（旭硝子製）等の各シリーズ等を挙げることができる。

前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対し、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下、好ましくは1.5重量部以下である。

#### 【0147】

##### —増感剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを(A)酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、感度を向上させることができる増感剤を配合することもでき、それにより感度をさらに向上させることができる。

このような増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ビアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

#### 【0148】

##### —他の添加剤—

さらに、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、前記以外の添加剤、例えば、染料、顔料、接着助剤や、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を配合することもできる。

この場合、染料や顔料を配合することにより、感放射線性樹脂組成物の透過率を調整して、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

### 【0149】

#### 組成物溶液の調製

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、通常、使用時に各成分を溶剤に溶解して均一溶液とし、その後必要に応じて、例えば孔径0.2  $\mu$ m程度のフィルター等でろ過することにより、組成物溶液として調製される。

### 【0150】

前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコルジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N, N-ジアルキルホルムアミド類、N, N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 $\gamma$ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

### 【0151】

前記溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコルジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-プロピル、乳酸*i*-プロピル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

### 【0152】

これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、乳酸エステル類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が、塗布時の膜面内均一性が良好となるの点で好ましい。

前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

### 【0153】

また必要に応じて、前記溶剤と共に、他の溶剤、例えば、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシリエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤等を使用することができる。

これらの他の溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる

他の溶剤を使用割合は、全溶剤に対して、通常、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

#### 【0154】

溶剤の合計使用量は、溶液の全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%、特に好ましくは10～30重量%、就中10～25重量%となる量である。溶液の全固形分濃度をこの範囲とすることにより、塗布時の膜面内均一性が良好となる点で好ましい。

#### 【0155】

##### レジストパターンの形成

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成する。その後、場合により予め加熱処理（以下、「P B」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して、該レジスト被膜に露光する。

露光の際に使用することができる放射線としては、使用される（A）酸発生剤の種類に応じて、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができ、好ましくは遠紫外線および荷電粒子線であり、特に好ましくはKrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）および電子線である。

また、放射線量等の露光条件は、ポジ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて適宜選定される。

また、レジストパターンの形成に際しては、露光後に加熱処理（以下、この加熱処理を「P E B」という。）を行うことが、レジストの見掛けの感度を向上させる点で好ましい。

PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

### 【0156】

その後、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0] -5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を溶解したアルカリ性水溶液が使用され、特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。

また、前記アルカリ性水溶液の濃度は、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは1～10重量%、特に好ましくは2～5重量%である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度を10重量%以下とすることにより、非露光部の現像液への溶解を抑制することができる。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することが好ましく、それによりレジストに対する現像液の濡れ性を高めることができる。

なお、前記アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

### 【0157】

#### 【実施例】

以下に、本発明の実施例を示して、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

##### 〔スルホニウム塩化合物（1）の合成〕

###### 実施例1

2-ナフタレンチオール20gをアセトン100ミリリットルに溶解して、4-クロロ-1-ブタノール13.39gおよびトリエチルアミン25.04gを

滴下した。その後、室温で12時間攪拌して反応させたのち、反応溶液を水100ミリリットル中に投入した。その後、酢酸エチル50ミリリットルで3回抽出を行い、得られた有機層を10重量%炭酸ナトリウム水溶液50ミリリットルで3回洗浄したのち、5重量%亜酸水溶液50ミリリットルで3回洗浄し、さらに分離した水層のpHが7になるまで蒸留水で洗浄を繰り返した。その後、有機層を硫酸マグネシウム3gで乾燥して、硫酸マグネシウムをろ別したのち、ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、4-(ナフタレン-2-イルスルファニル)ブタン-1-オール20.2gをオイル状の高粘度液体として得た。

### 【0158】

次いで、この4-(ナフタレン-2-イルスルファニル)ブタン-1-オール20.2gをジクロロメタン120ミリリットルに溶解し、トリエチルアミン17.3gを加えて、0℃の氷水浴で冷却したのち、メタンスルホニルクロライド11.78gを5分間かけて滴下した。その後、氷水浴中で15分間反応させたのち、氷水100ミリリットル中に投入した。その後、有機層を10重量%炭酸水素ナトリウム水溶液70ミリリットルで2回洗浄したのち、5重量%亜酸水溶液で3回洗浄し、さらに分離した水層のpHが7になるまで蒸留水で洗浄を繰り返した。その後、有機層を硫酸マグネシウム5gで乾燥して、硫酸マグネシウムをろ別したのち、ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、メタンスルホン酸の4-[(ナフタレン-2-イル)スルファニル]ブチルエステル22.0gを無色液体として得た。

### 【0159】

次いで、このメタンスルホン酸の4-[(ナフタレン-2-イル)スルファニル]ブチルエステル22.0gをアセトニトリル100ミリリットルに溶解し、70℃の湯浴で14時間加熱して反応させた。その後、反応溶液を水100ミリリットル中に投入して、ロータリーエバポレーターを用いてアセトニトリルを留去し、残渣をジエチルエーテル30ミリリットルで3回洗浄することにより、1-(ナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムメタンスルホネート水溶液100gを得た。その後、この水溶液に予め調製した30重量%アンモニウ

ムノナフオローn-ブタンスルホネート水溶液40gを滴下し、析出した沈殿をろ別して、真空乾燥することにより、1-(ナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート28.6gを得た。

この化合物の構造は、高速原子衝撃法(FAB)-質量分析および<sup>1</sup>H-NMR分析により同定した。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図1に示す。この化合物を「スルホニウム塩(A-1)」とする。

### 【0160】

#### 実施例2

スルホニウム塩(A-1)と同様の方法で合成した1-(ナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムメタンスルホネート水溶液10gに、ジクロロメタン9g、2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸ナトリウム塩1.0gを加え、マグネティックスターラーを用いて12時間激しく攪拌して反応させた。その後、ジクロロメタン10gを加え、有機層を水10gで5回洗浄したのち、硫酸マグネシウム2gで乾燥して、硫酸マグネシウムをろ別した。その後、ロータリーエバポレーターを用いて溶剤を留去することにより、1-(ナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート1.4gを白色固体として得た。

この化合物の構造は、高速原子衝撃法(FAB)-質量分析および<sup>1</sup>H-NMR分析により同定した。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図2に示す。この化合物を「スルホニウム塩(A-2)」とする。

### 【0161】

#### 実施例3

実施例1と同様の方法で合成した1-(ナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムメタンスルホネート6.0gを、攪拌下で、予め調製したパーカルオローn-オクタンスルホン酸の30重量%メタノール溶液5.0gに滴下した。滴下終了後、反応溶液を水50g中に投入し、析出した白色固体をろ別し、水で数回洗浄したのち、真空乾燥することにより、1-(ナフタレン-2-イル

) テトラヒドロチオフェニウムパーグルオロー-*n*-オクタンスルホネート 2. 1 g を白色固体として得た。

この化合物の構造は、高速原子衝撃法 (FAB) - 質量分析および  $^1\text{H-NMR}$  分析により同定した。この化合物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを図3に示す。この化合物を「スルホニウム塩 (A-3)」とする。

#### 【0162】

#### 実施例4

特許文献4に記載された方法により、出発原料として5-ノルボルネン-2-endo-3-endo-ジメタノールを用いて、対応するノルボルナンジメチレンスルホキシド 4. 5 g を得た。

#### 【0163】

#### 【特許文献4】

特開2002-229192号公報

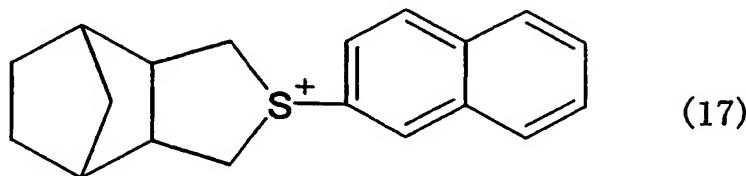
#### 【0164】

次いで、このノルボルナンジメチレンスルホキシド 4. 5 g を 500 ミリリットルナスフラスコに投入したのち、テトラヒドロフラン 100 ミリリットルを注入して、ノルボルナンジメチレンスルホキシドを溶解した。その後、この溶液を -78 °C のドライアイスアセトンバスで冷却し、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート 5. 4 ミリリットルを加えて、1 時間攪拌攪拌した。その後、バスの温度を -40 °C にして、さらに 1. 5 時間攪拌した。その後、バスの温度を再び -78 °C にしたのち、予め調製した 2-ナフチルマグネシウムプロミドの 0. 5 モル/リットルテトラヒドロフラン溶液 100 ミリリットルを滴下し、同温度で 1 時間反応させた。その後、反応溶液を 5 重量% トリフルオロメタンスルホン酸水溶液 500 ミリリットル中に投入し、ロータリーエバボレーターによりテトラヒドロフランを留去したのち、クロロホルム 100 ミリリットルを投入して、反応生成物を抽出した。その後、クロロホルム層を 5 重量% トリフルオロメタンスルホン酸 100 ミリリットルによる洗浄を 3 回行ったのち、クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して、乾燥剤をろ別した。その後、ロータリーエバボレーターによりクロロホルムを留去し、残査を減圧乾燥したのち、カラ

ムクロマトグラフィー（展開溶媒ジクロロメタン）で精製することにより、下記式（17）で表されるカチオンを有するトリフオロメタンスルホネート塩4.1gを得た。

【0165】

【化42】



【0166】

次いで、このトリフルオロメタンスルホネート塩4.1gを、塩化アンモニウムにより塩素アニオンを吸着させたアニオン交換カラム（A25）60gを用いてクロライド塩に交換した。その後、このクロライド塩を水50ミリリットルに溶解し、予めノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸とアンモニアより調製した30重量%ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸アンモニウム水溶液45ミリリットルを加えて反応させた。その後、析出した固体をろ別して、乾燥することにより、式（17）で表されるカチオンを有するノナフルオロ-n-ブタンスルホネート塩4.4gを得た。

この化合物の構造を、高速原子衝撃法（FAB）-質量分析および<sup>1</sup>H-NMR分析により同定した。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図4に示す。この化合物を「スルホニウム塩（A-4）」とする。

【0167】

評価例1（モル吸光係数の測定）

スルホニウム塩（A-1）～（A-4）をアセトニトリルに溶解して、濃度5.0×10<sup>-4</sup>ミリモル/リットルの溶液を調製し、この溶液を露光長10mmの石英セルを使用して、紫外可視分光光度計（日本分光（株）製V550）を用いて吸収スペクトルを測定した。

また、下記するスルホニウム塩（a-1）～（a-3）についても同様に吸収スペクトルを測定した。

次いで、得られた吸収スペクトルから、各スルホニウム塩の波長193 nmにおけるモル吸光係数を算出した。その結果を表1に示す。

## 【0168】

スルホニウム塩 (a-1) :

1-(4-フルオロナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

スルホニウム塩 (a-2) :

1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

スルホニウム塩 (a-3) :

トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

## 【0169】

【表1】

表 1

スルホニウム塩	193 nmにおけるモル吸光係数 (I/モル・cm)
A-1	10,600
A-2	10,650
A-3	10,620
A-4	8,990
a-1	14,120
a-2	21,540
a-3	26,600

## 【0170】

表1から明らかなように、本発明のスルホニウム塩化合物(I)は従来のスルホニウム塩化合物に比べて、波長193 nmにおける吸収が小さく、ArFエキシマレーザーに対する透明性が高いことが示された。

## 【0171】

〔ポジ型感放射線性樹脂組成物の性能評価〕

実施例5～13および比較例1

表2に示す各成分（但し、部は重量基準である。）を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランスフィルターでろ過して、各組成物溶液を調製した。

次いで、各組成物溶液を、下層膜として反射防止膜（ARC）を塗布したシリコンウェハー上に、膜厚0.34μmのレジスト被膜が得られるようにスピンドルティングにより塗布したのち、ホットプレートを用い130℃で90秒間PBを行った。その後、ArFエキシマレーザー露光装置（（株）ニコン製、開口数0.55）を用いて露光量を変えて露光したのち、130℃で90秒間PEBを行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

【0172】

性能評価は以下の手順で行った。評価結果を表3に示す。

感度：

線幅0.15μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度：

最適露光量で解像されるライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の最小線幅を解像度とした。

パターン形状：

線幅0.15μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の方形状断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察して評価した。

【0173】

LER：

線幅0.15μmのライン・アンド・スペース（1L1S）のマスクパターン寸法を再現する露光量により形成したレジストパターンについて、走査型電子顕微鏡（SEM）を用い、パターンエッジの片側表面を複数位置で観察することにより、パターンのライン方向と垂直な方向のばらつきの分散（3σ）を算出して、

下記基準で評価した。

- ：ばらつきの分散（ $3\sigma$ ）が8 nm未満
- △：ばらつきの分散（ $3\sigma$ ）が8 nm以上10 nm未満
- ×：ばらつきの分散（ $3\sigma$ ）が10 nm以上

保存安定性：

各組成物溶液を20°Cで3ヶ月まで保存したとき、調製直後、1ヶ月保存後および3ヶ月保存後の各感度を測定して、下記基準で評価した。

- ：3ヶ月保存後の感度変化が3%未満
- ×：3ヶ月保存後の感度変化が3%以上

### 【0174】

表2における前記以外の成分は、下記のとおりである。

#### (B) 酸解離性基含有樹脂

B-1：前記式（10-15）で表される繰り返し単位（但し、R<sup>11</sup>はメチル基である。以下同様。）と前記式（11-1）で表される繰り返し単位（但し、R<sup>13</sup>はメチル基である。以下同様。）とのモル比が40：60の共重合体（M<sub>w</sub>=9,000）。

B-2：前記式（10-15）で表される繰り返し単位と前記式（11-1）で表される繰り返し単位と前記式（12-1）で表される繰り返し単位（但し、R<sup>15</sup>はメチル基である。以下同様。）とのモル比が45：30：25の共重合体（M<sub>w</sub>=9,000）。

B-3：前記式（10-17）で表される繰り返し単位（但し、R<sup>11</sup>はメチル基である。以下同様。）と前記式（11-1）で表される繰り返し単位とのモル比が40：60の共重合体（M<sub>w</sub>=6,000）。

B-4：前記式（10-17）で表される繰り返し単位と前記式（11-1）で表される繰り返し単位と前記式（12-1）で表される繰り返し単位とのモル比が45：30：25の共重合体（M<sub>w</sub>=7,000）。

### 【0175】

#### 感放射線性酸発生剤

A-1：スルホニウム塩（A-1）

A-2：スルホニウム塩 (A-2)

A-3：スルホニウム塩 (A-3)

a-1：1-(2-オキソ-n-ブチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフル  
オロ-n-ブタンスルホネート

【0176】

酸拡散制御剤

C-1：2-フェニルベンズイミダゾール

C-2：N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

溶解制御剤

D-1：デオキシコール酸t-ブチル

溶剤

S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-2：γ-ブチロラクトン

【0177】

## 【表2】

表 2

感放射線性酸発生剤 (部)	(B) 酸解離性基 含有樹脂 (部)	酸拡散抑制剤 (部)	溶解抑制剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例5 A-1 (5)	B-1 (100)	C-1 (0.25)	—	S-1 (700) S-2 (35)
実施例6 A-1 (5)	B-2 (100)	C-1 (0.25)	—	S-1 (700) S-2 (35)
実施例7 A-1 (5)	B-3 (100)	C-1 (0.25)	—	S-1 (700) S-2 (35)
実施例8 A-1 (5)	B-4 (100)	C-1 (0.25)	—	S-1 (700) S-2 (35)
実施例9 A-2 (5)	B-2 (100)	C-1 (0.25)	—	S-1 (700) S-2 (35)
実施例10 A-3 (5)	B-2 (100)	C-1 (0.25)	—	S-1 (700) S-2 (35)
実施例11 A-1 (5)	B-1 (90)	C-2 (0.25)	D-1 (10)	S-1 (700) S-2 (35)
実施例12 A-1 (8)	B-2 (100)	C-1 (0.40)	—	S-1 (700) S-2 (35)
実施例13 A-1 (8)	B-2 (100)	C-1 (0.40)	—	S-1 (700) S-2 (35)
比較例1 a-1 (8)	B-2 (100)	C-1 (0.25)	—	S-1 (700) S-2 (35)

【0178】

【表3】

表 3

感度 (J/m <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	パターン形 状	LER	保存安定性
実施例5 350	0.13	矩形	△	○
実施例6 300	0.12	矩形	△	○
実施例7 280	0.13	矩形	△	○
実施例8 250	0.12	矩形	△	○
実施例9 370	0.12	矩形	△	○
実施例10 330	0.13	矩形	△	○
実施例11 350	0.12	矩形	○	○
実施例12 220	0.12	矩形	○	○
実施例13 235	0.13	矩形	○	○
比較例1 650	0.15	矩形	×	×

## 【0179】

表3から明らかなように、本発明の酸発生剤（A1）を用いたポジ型感放射線性樹脂組成物は、当該酸発生剤を用いない比較例1のものに比べて、保存安定性が良好で耐塩基性に優れしており、しかも高感度および高解像度であることが示される。

## 【0180】

## 【発明の効果】

本発明のスルホニウム塩化合物（I）は、波長220nm以下の遠紫外線に対する透明性が高く、また耐塩基性に優れしており、当該遠紫外線を露光光源とする化学增幅型フォトトレジストにおける感放射線性酸発生剤として用いた場合、感度、解像度、パターン形状、LER、保存安定性等に優れた特性を発現することができる。したがって、スルホニウム塩化合物（I）からなる感放射線性酸発生剤を必須成分とする本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学增幅型フォトトレジストとし

て極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

スルホニウム塩 (A-1) の  $^1\text{H}$ -NMR分析スペクトルを示す図である。

【図2】

スルホニウム塩 (A-2) の  $^1\text{H}$ -NMR分析スペクトルを示す図である。

【図3】

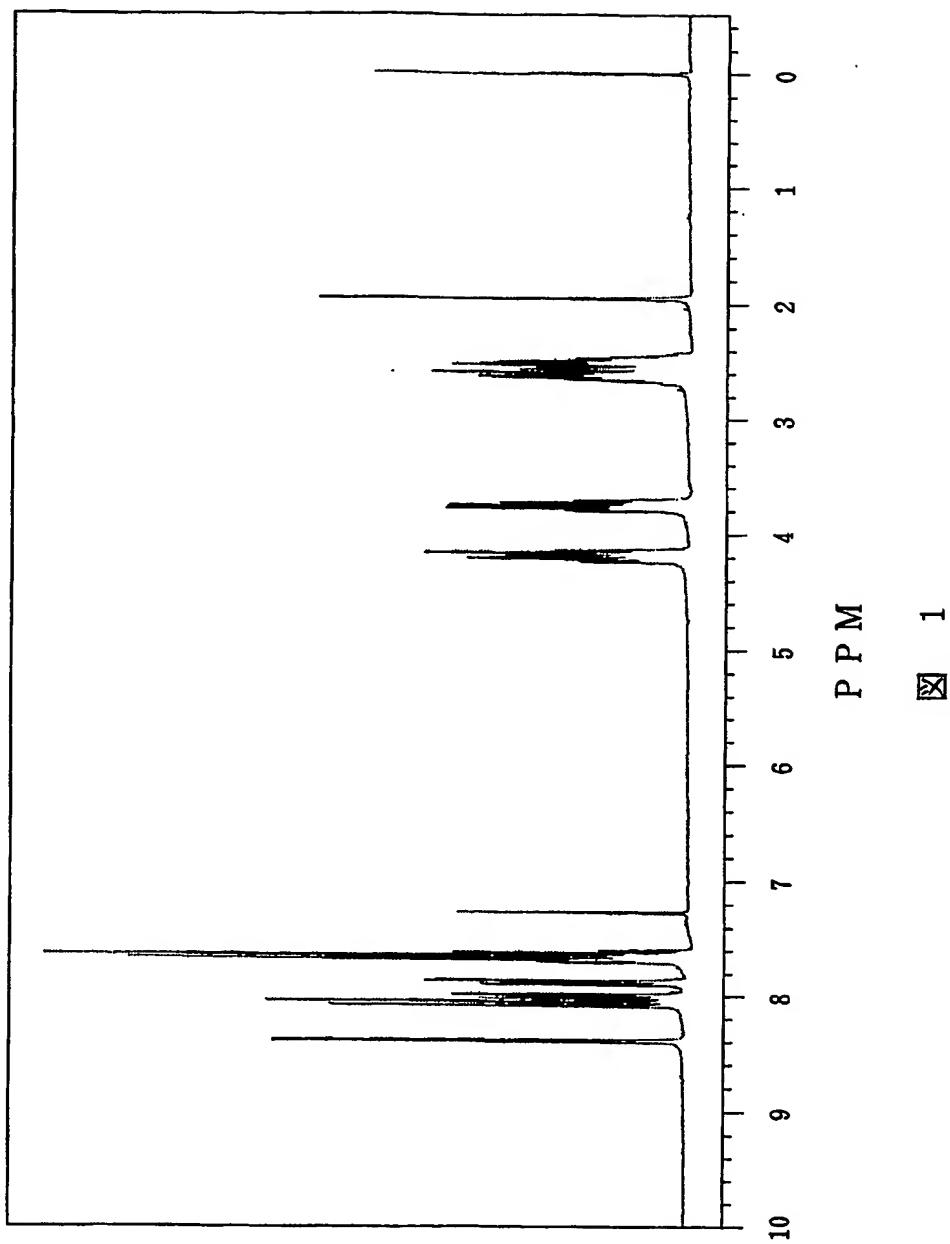
スルホニウム塩 (A-3) の  $^1\text{H}$ -NMR分析スペクトルを示す図である。

【図4】

スルホニウム塩 (A-4) の  $^1\text{H}$ -NMR分析スペクトルを示す図である。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】

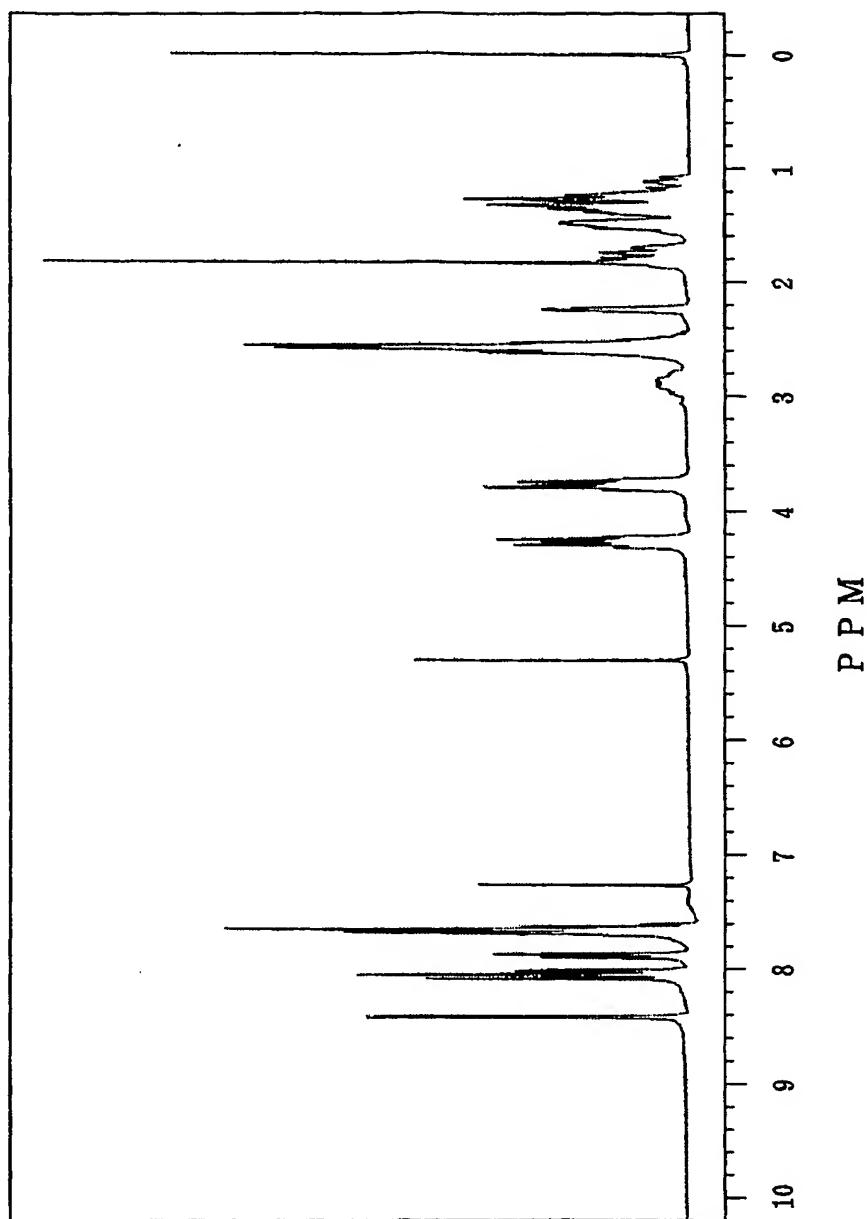
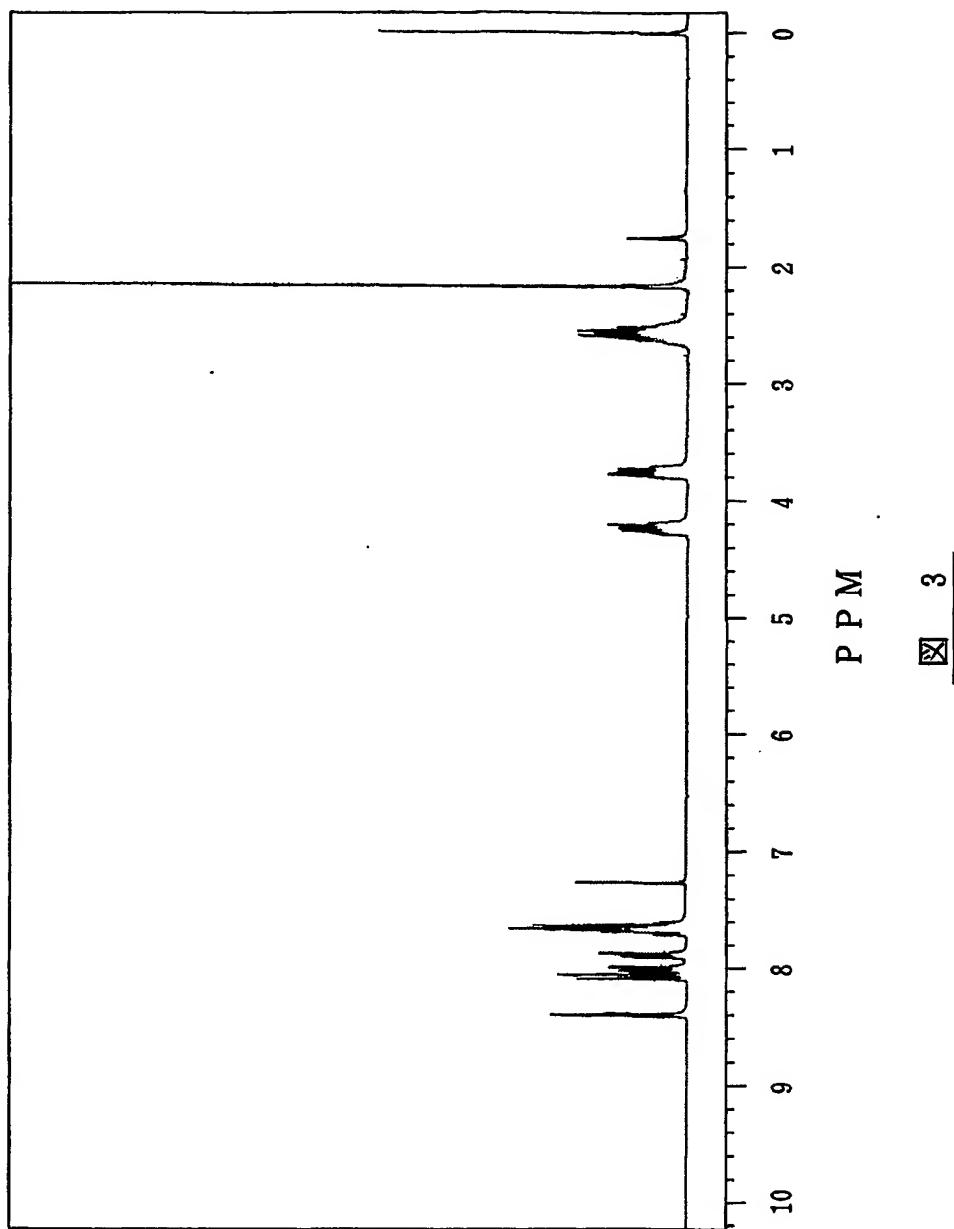


図 2

【図3】



【図4】

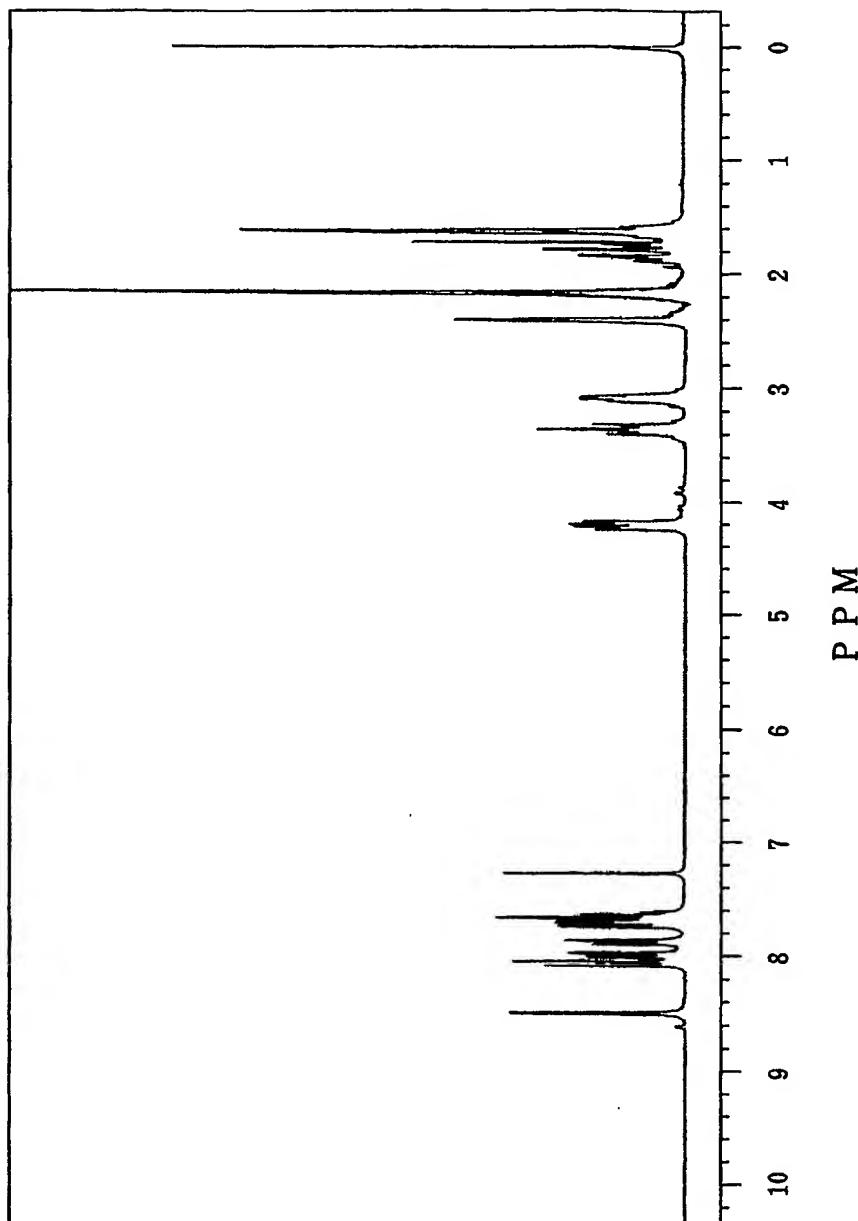


図 4

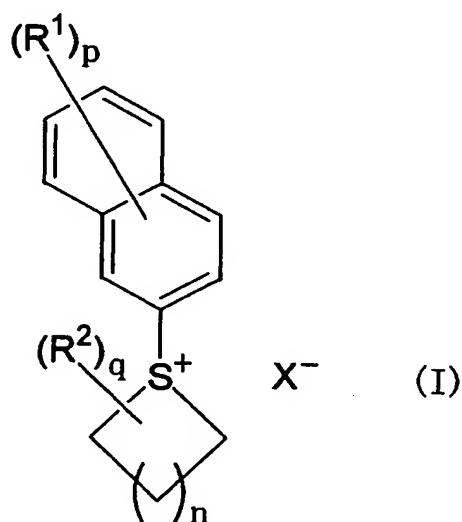
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 波長220nm以下の透明性に優れ、かつ感放射線性酸発生剤としたとき、感度、解像度、パターン形状、LER、保存安定性等に優れた性能を発現しうるスルホニウム塩化合物、並びに当該化合物を感放射線性酸発生剤とするポジ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 スルホニウム塩化合物は一般式(1)で表される。

【化1】



〔但し、R<sup>1</sup> はハロゲン原子、アルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アルコキシル基、-OR<sup>3</sup> 基（但し、R<sup>3</sup> は1価の脂環式炭化水素基。）等を示し、R<sup>2</sup> は（置換）アルキル基を示すか、2個以上のR<sup>2</sup> が相互に結合して環構造を形成し、p は0～7、q は0～6、n は0～3 であり、X<sup>-</sup> はスルホン酸アニオンを示す。〕

ポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A) 該スルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤および(B) 酸解離性基含有樹脂を含有する。

【選択図】 なし

特願2003-013294

## 出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社

2. 変更年月日 2003年 5月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社

3. 変更年月日 2003年 9月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号  
氏 名 J S R 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.